



# Interactions fer/argile en conditions de stockage géologique profond : Impact d'activités bactériennes et d'hétérogénéités

Camille Chautard

## ► To cite this version:

Camille Chautard. Interactions fer/argile en conditions de stockage géologique profond : Impact d'activités bactériennes et d'hétérogénéités. Sciences de la Terre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2013. Français. NNT : 2013ENMP0044 . pastel-01058325

**HAL Id: pastel-01058325**

**<https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-01058325>**

Submitted on 26 Aug 2014

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Ecole doctorale n° 398 : Géosciences et Ressources Naturelles

**Doctorat ParisTech**

**T H È S E**

**pour obtenir le grade de docteur délivré par**

**l'École nationale supérieure des mines de Paris**

**Spécialité "Hydrologie et Hydrogéologie Quantitatives"**

*présentée et soutenue publiquement par*

**Camille CHAUTARD**

4 décembre 2013

**Interactions fer/argile en conditions de stockage géologique profond –  
Impacts d'activités bactériennes et d'hétérogénéités**

Directeur de thèse : Laurent DE WINDT

Co-encadrement de la thèse : Jean-Eric LARTIGUE, François MARSAL

**Jury**

**M. François GUYOT**, Professeur, Université Pierre et Marie Curie  
**M. Philippe REFAIT**, Professeur, Université de La Rochelle  
**M. Paul WERSIN**, Chercheur Senior, Université de Berne (CH)  
**M. Laurent DE WINDT**, Maître de recherche, MINES ParisTech  
**M. Jean-Eric LARTIGUE**, Docteur-Ingénieur, CEA  
**M. Christian MUSTIN**, Directeur de Recherche, CNRS, Université de Lorraine  
**M. François MARSAL**, Ingénieur, IRSN

Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Examineur  
Invité



# REMERCIEMENTS

---

Voici venus les remerciements, le moment de clôturer cette folle épopée, mais également un moment privilégié pour faire un clin d'œil à l'ensemble des personnes qui ont contribué de loin ou de près à ce travail, et elles sont nombreuses ! Ce travail est en effet le fruit d'un travail collectif, financé par l'IRSN de Fontenay-aux-Roses et le CEA de Cadarache.

En tout premier lieu, je voudrais remercier mon directeur de thèse, Laurent De Windt et mes deux encadrants de thèse, Jean-Eric Lartigue et François Marsal, pour m'avoir accompagnée pendant ces trois années. Vous m'avez fait progresser aux frontières de domaines différents : modélisation, expérimentations et également... rédaction ! Merci de m'avoir emmenée jusque-là !

Je tiens à remercier Philippe Refait et Paul Wersin d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail et pour leur lecture si minutieuse du manuscrit. Je remercie également François Guillot et Christian Mustin d'avoir pris part à ce jury. Merci à tous pour les discussions riches lors de la soutenance.

Un grand merci à Alexandre Dauzères de m'avoir accompagnée ces deux dernières années et pour son implication. Certaines séances MEB resteront « d'anthologie », n'est-ce pas ?! Tout ceci n'aurait pas été possible sans la jolie et chaleureuse équipe du LAME. Merci à chacun d'entre vous, Sylvain, Aurélie, Evelyne, Gilles, Nicolas, Anthony et Olivier de m'avoir accueillie, moi et mes valoches remplies de manips ! Merci à ma Tatie Denise pour sa chaleur, ses remèdes et ses clopes, aussi (promis, j'arrête !) ! Un énorme merci à toute l'équipe du LAPA pour m'avoir « appris la caractérisation à la bonne échelle » et bien d'autres choses encore sur les solides ! Merci en particulier à Delphine Neff pour sa disponibilité et ses conseils avisés ! Le monde de la microbiologie est parfois complexe, merci à Marie Libert d'avoir souvent éclairé ma lanterne ! Un merci tout particulier à Delphine Pellegrini pour ses précieux conseils, surtout dans la dernière ligne droite ! Je tiens également à remercier Arnaud Martin-Garin et Catherine Berthomieu de m'avoir ouvert les portes de leurs laboratoires respectifs afin que je puisse y réaliser quelques expériences alambiquées et de précieux dosages. Merci également à Imène Estève pour son aide au MEB et à Paul Sardini grâce à qui je sais maintenant que Poitiers est la capitale des moules-frites ! Cette aventure a commencé, il ne faut pas l'oublier, sous le soleil de Cadarache au LMTE ! Merci à tous, pour cette toute première année souvent agrémentée de cafés, grands débats et bonnes dégustations ! Une spéciale dédicace à Marta, ma co-aventurière !! Un gros clin d'œil au 7<sup>ème</sup> et 8<sup>ème</sup> étage du Fahrenheit en souvenir des joyeuses rigolades que j'ai eues avec vous ! Et enfin, une fin de thèse c'est beaucoup de paperasse qu'il faut rendre... à l'heure, merci à Dominique Vassiliadis pour sa patience et sa disponibilité !

Cette aventure n'aurait pas été la même sans ma femme, Lulu, un petit rouge/fromage, des graines et hop, c'est reparti ! Un énorme merci aux potos de m'avoir supportée pendant ces trois ans ! Merci aux parents et aux sœurs de m'avoir toujours accompagnée et soutenue dans mes choix ! Merci à Lucien le Brésilien, d'être là, tout simplement !





# SOMMAIRE

<b>Remerciements</b>	<b>1</b>
<b>Sommaire</b>	<b>3</b>
<b>Chapitre 1 - Contexte général et objectifs</b>	<b>7</b>
1.1 <i>Le stockage des déchets radioactifs de Haute Activité</i>	9
1.1.1    La classification française des déchets radioactifs	9
1.1.2    Les déchets de Haute Activité	10
1.1.3    Le stockage des déchets de Haute Activité en milieu argileux	10
1.1.4    L'alvéole de stockage de déchets Haute Activité	11
1.2 <i>Objectifs de l'étude</i>	11
<b>Chapitre 2 - Etude bibliographique</b>	<b>15</b>
2.1 <i>Survie bactérienne en conditions de stockage</i>	17
2.1.1    Découverte récente de bactéries en milieu géologique profond	17
2.1.2    Métabolisme bactérien	17
2.1.3    Survie bactérienne en conditions de stockage en formation argileuse	19
2.2 <i>Les matériaux métalliques et leur évolution en conditions anoxiques</i>	21
2.2.1    La corrosion du fer en milieu aqueux	22
2.2.1.1    Réactions et approche thermodynamique	22
2.2.1.2    Nature et stabilité des phases formées lors de la corrosion du fer	23
2.2.2    Etude de la corrosion anoxique du fer	27
2.2.2.1    Facteurs influençant la corrosion du fer	27
2.2.2.2    Evolution temporelle de la corrosion anoxique	28
2.2.2.3    Vitesses de corrosion	29
2.2.3    Corrosion bactérienne des matériaux métalliques	30
2.2.3.1    Groupes métaboliques impliqués dans la corrosion des matériaux métalliques	30
2.2.3.2    Mécanismes de corrosion bactérienne	32
2.2.4    Corrosion à long terme du fer : apports des analogues archéologiques	36
2.3 <i>Les matériaux argileux</i>	38
2.3.1    Organisation structurale des argiles	38
2.3.1.1    Microstructure des argiles	39
2.3.1.2    Classification des minéraux argileux	40
2.3.2    Propriétés physico/chimiques des minéraux argileux	43
2.3.3    La matière organique des roches argileuses	46
2.3.3.1    Généralités	46
2.3.3.2    Localisation de la matière organique dans les roches argileuses	48
2.3.3.3    Evolution de la matière organique en conditions de stockage	49

2.3.3.4	La matière organique de l'argilite de Tournemire	50
2.4	Réactivité des matériaux argileux en présence de fer	51
2.4.1	Etudes expérimentales des interactions fer/argile	51
2.4.2	Modélisation des interactions fer/argile à long terme	59
2.5	Choix expérimentaux	61
<b>Chapitre 3 - Matériaux, dispositifs expérimentaux, méthodes et démarches analytiques et numériques</b>		<b>63</b>
3.1	Matériaux, solutions et souches bactériennes	65
3.1.1	L'argilite de Tournemire	65
3.1.2	Le fer	67
3.1.3	L'eau porale	67
3.1.4	L'eau synthétique	68
3.1.5	Les souches bactériennes sélectionnées	70
3.2	Dispositifs expérimentaux	72
3.2.1	Expérimentations en système fermé	72
3.2.1.1	Expérimentations en système fermé sans bactéries	72
3.2.1.2	Expérimentations en système fermé avec bactéries	74
3.2.2	Expérimentations intégrées	76
3.3	Protocoles et outils analytiques	79
3.3.1	Les analyses en solution	79
3.3.2	Les analyses des phases gazeuses	80
3.3.3	Les observations et analyses des phases solides	80
3.3.3.1	Préparation des échantillons	80
3.3.3.2	Détails des techniques d'observation et d'analyse des phases solides	82
3.4	Outils numériques	86
3.4.1	Objectifs et démarche	86
3.4.2	Les codes CHESS et HYTEC, approche fondamentale	87
3.4.2.1	Le code géochimique CHESS	87
3.4.2.2	Le code couplé chimie/transport HYTEC	89
3.4.3	Données de modélisation	89
3.4.3.1	Données thermodynamiques	90
3.4.3.2	Données cinétiques	93
3.4.3.3	Constantes d'échange cationique et de complexation de surface	94
<b>Chapitre 4 - Interactions fer/argile : Expérimentations</b>		<b>97</b>
4.1	Suivi chimique des solutions dans les cellules de percolation	99
4.1.1	Suivi chimique des percolats en sortie	100
4.1.2	Suivi chimique des percolats au piquage	103
4.1.3	Suivi de la population bactérienne	104
4.2	Rôle des donneurs d'électrons sur la croissance bactérienne en conditions de stockage	107
4.3	Observations des phases solides après ouverture de la cellule de percolation	110
4.3.1	Caractérisation de l'argilite saine	110
4.3.2	Localisation des interfaces et des perturbations	111
4.3.3	Interface fer pulvérulent/argilite	112
4.3.3.1	Formation de produit de corrosion dans la zone de fer pulvérulent	113
4.3.3.2	Mise en évidence de bactéries au sein de la poudre de fer	117
4.3.3.3	Mise en évidence d'un front de déplétion de calcium dans l'argilite	118

4.3.3.4	Mise en évidence d'une zone transformée d'argilite riche en fer	121
4.3.3.5	Impact de la fissure	123
4.3.3.6	Bilan	124
4.3.4	Interface fer massif/argilite : Faciès 1	125
4.3.4.1	Observations	126
4.3.4.2	Bilan	133
4.3.5	Interface fer massif/argilite : Faciès 2 uniquement en présence de bactéries	134
4.3.5.1	Observations	134
4.3.5.2	Bilan	140
4.4	Survie et activités bactériennes	141
4.4.1	Survie de la population bactérienne pendant la durée de l'expérimentation	141
4.4.2	Migration des bactéries, activité bactériennes localisées	142
4.5	Evaluation des vitesses de corrosion	143
4.6	Synthèse	148
<b>Chapitre 5</b>	<b>Modélisations couplées chimie/transport des processus aux interfaces</b>	<b>153</b>
5.1	Définition du modèle d'eau synthétique	155
5.2	Modélisation de l'hydrodynamisme de la cellule	158
5.2.1	Résultats expérimentaux : évolution des débits pendant l'essai	159
5.2.2	Rôle de la fissure dans l'écoulement	160
5.2.3	Fermeture de la porosité de la zone de poudre de fer	165
5.3	Rappel des faciès observés expérimentalement	168
5.4	Calculs géochimiques préliminaires	169
5.4.1	Influence des activités bactériennes	170
5.4.2	Formation de produits de corrosion	174
5.4.2.1	Magnétite, chukanovite à l'interface fer pulvérulent/argilite	174
5.4.2.2	Formation de carbonates de fer à l'interface fer massif/argilite	179
5.5	Modélisation des processus chimiques mis en jeu à l'interface fer pulvérulent/argilite	181
5.5.1	Démarche et paramètres du modèle	181
5.5.1	Chimie de l'eau	184
5.5.2	Evolution de la minéralogie au sein de la zone fer	188
5.5.3	Evolution de la minéralogie et des cations échangeables au sein de l'argilite	193
5.6	Modélisation des processus chimiques mis en jeu à l'interface fer massif/argilite	197
5.6.1	Démarche de modélisation et paramètres associés	198
5.6.2	Minéralogie à l'interface	199
5.6.3	Impacts bactériens	200
5.6.4	Influence du pH	201
5.7	Synthèse	202
<b>Chapitre 6</b>	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>203</b>
6.1	Conclusions	205
6.2	Perspectives de recherche	207
<b>Références</b>		<b>209</b>
<b>Liste des Figures</b>		<b>219</b>
<b>Liste des Tableaux</b>		<b>225</b>

<b>Annexes</b>	<b>227</b>
<i>Annexe 1- Etude de la matière organique de Tournemire</i>	<i>229</i>
<i>Annexe 2 - Script HYTEC et figures complémentaires</i>	<i>244</i>
<i>Annexe 3 - Milieux de culture bactérienne</i>	<i>250</i>

# Chapitre 1 - CONTEXTE GENERAL ET OBJECTIFS

---

<b>1.1</b>	<b>Le stockage des déchets radioactifs de Haute Activité-----</b>	<b>9</b>
1.1.1	<i>La classification française des déchets radioactifs-----</i>	<i>9</i>
1.1.2	<i>Les déchets de Haute Activité -----</i>	<i>10</i>
1.1.3	<i>Le stockage des déchets de Haute Activité en milieu argileux-----</i>	<i>10</i>
1.1.4	<i>L'alvéole de stockage de déchets Haute Activité-----</i>	<i>11</i>
<b>1.2</b>	<b>Objectifs de l'étude -----</b>	<b>11</b>



## 1.1 LE STOCKAGE DES DECHETS RADIOACTIFS DE HAUTE ACTIVITE

L'industrie nucléaire, la défense nationale et la médecine produisent différents types de déchets radioactifs qu'il convient de gérer selon leur dangerosité pour l'Homme et l'Environnement. Les déchets de Haute Activité (HA) et de Moyenne Activité à Vie Longue (MA-VL), qui représentent 3 % des volumes mais concentrent 99 % de la radioactivité, possèdent le potentiel de danger le plus élevé, et nécessitent ainsi un confinement très performant sur une durée de plusieurs centaines de milliers d'années.

Le **stockage géologique** répond à un objectif de gestion définitive et passive des déchets HA et MA-VL. Il consiste à placer ces déchets dans une formation géologique, suffisamment profonde pour éviter les risques d'exposition des personnes sur une durée permettant la diminution de leur dangerosité par décroissance de la radioactivité, et suffisamment stable et imperméable pour limiter la dissémination de cette radioactivité dans l'environnement.

### 1.1.1 LA CLASSIFICATION FRANÇAISE DES DECHETS RADIOACTIFS

En France, la classification des déchets radioactifs repose sur deux critères : le niveau de radioactivité et la période (ou demi-vie<sup>1</sup>) des radionucléides présents dans les déchets. La figure 1.1 présente la classification française des déchets radioactifs par filière et solution de gestion retenues. Certaines filières de gestion définitives ne sont pas encore existantes. Entre autres, le projet de stockage pour la gestion des déchets HA et MA-VL est encore à ce jour à l'étude.

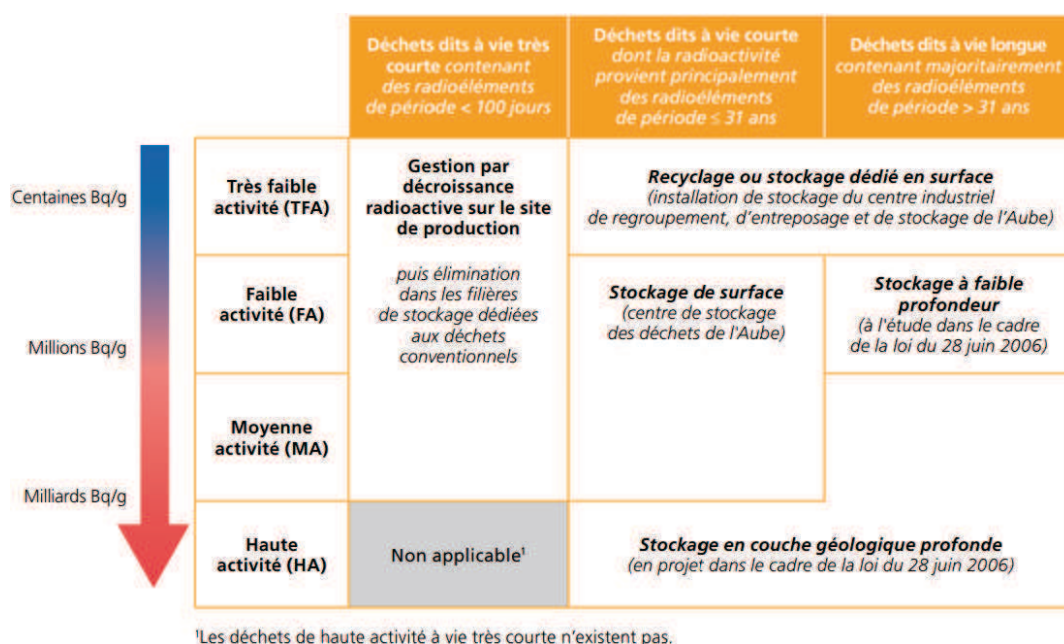


Figure 1.1. Classification française des déchets radioactifs selon le Plan National de Gestion des Matières et Déchets Radioactifs (PNGMDR 2013-2015, [www.asn.fr](http://www.asn.fr)).

Les déchets HA et MA-VL sont les plus complexes à gérer du fait de leur teneur élevée en radionucléides et leurs vies longues. Ils sont majoritairement issus du traitement des combustibles nucléaires usés provenant des centrales nucléaires de production d'électricité et nécessitent d'être confinés sur des périodes de temps pouvant aller jusqu'à plusieurs centaines de milliers d'années. Ils sont l'objet des recherches menées dans le cadre de la loi du 28 juin 2006, relative à la gestion durable des matières et des déchets radioactifs.

<sup>1</sup> La période radioactive ou demi-vie d'un radionucléide correspond au temps au bout duquel l'activité initiale du radionucléide est divisée par deux.



La présente étude s'inscrit dans le cadre général du stockage de déchets radioactifs de type HA. Seul le concept de stockage de ce type de déchet, développé en France par l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs (Andra), sera présenté par la suite.

### 1.1.2 LES DECHETS DE HAUTE ACTIVITE

Les déchets de **Haute Activité (HA)** correspondent principalement aux déchets provenant des matières non valorisables issues du traitement des combustibles usés des réacteurs nucléaires. Le traitement est une opération qui consiste à recycler l'uranium et le plutonium. Le mélange liquide résiduel, contenant des produits de fission, des actinides mineurs et des produits d'activation, est piégé dans une matrice confinante en verre par un procédé de vitrification. Cette matrice de verre est coulée dans un **conteneur** en acier inoxydable, l'ensemble formant le colis primaire (figure 1.2). Le conteneur joue un rôle important pendant l'entreposage des colis mais n'a aucune fonction de sûreté pendant le stockage.

Le colis primaire est ensuite placé au sein d'un **surconteneur** en acier non allié, l'ensemble formant le colis de stockage. Le surconteneur est dimensionné pour résister mécaniquement à la pression lithostatique régnant à la profondeur du stockage ainsi qu'aux phénomènes de corrosion afin d'éviter l'arrivée d'eau au contact du colis primaire pendant une durée d'ordre millénaire (durée de la phase thermique).

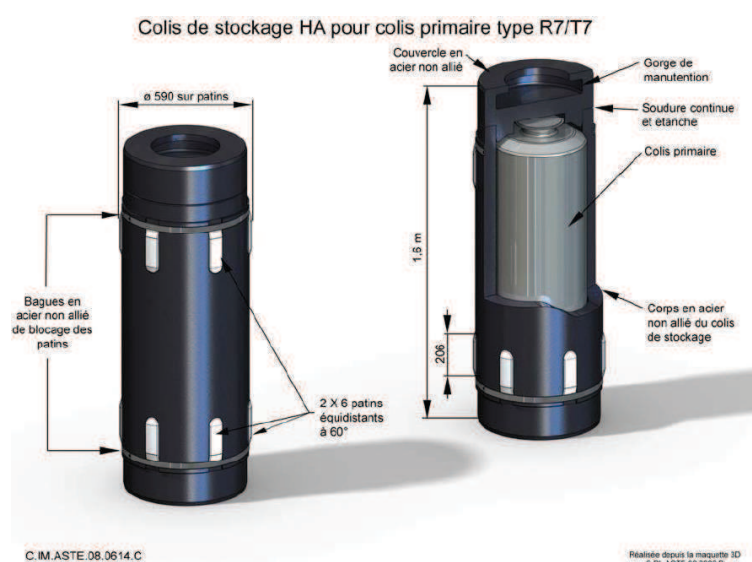


Figure 1.2. Colis primaire et colis de stockage pour les déchets HA (ANDRA, 2009).

### 1.1.3 LE STOCKAGE DES DECHETS DE HAUTE ACTIVITE EN MILIEU ARGILEUX

La loi du 28 juin 2006 a confirmé l'option d'un stockage réversible pour les déchets HA et MA-VL et a confié à l'Andra, la mission de concevoir et d'implanter un centre de stockage en formation géologique profonde pour ce type de déchets. A ce titre, il est prévu que l'Andra dépose fin 2015 une demande d'autorisation de création d'un tel centre, qui sera évaluée par l'Autorité de Sûreté Nucléaire (ASN) pendant plusieurs années.

L'option d'un stockage en formation géologique argileuse profonde consiste à placer ces déchets dans une formation géologique, i) suffisamment profonde pour éviter les risques d'exposition des personnes sur une durée permettant la diminution de leur dangerosité par décroissance de la radioactivité, et ii) suffisamment stable et imperméable pour limiter la dissémination de cette radioactivité dans l'environnement. En France, c'est la formation argileuse du Callovo-Oxfordien, située en Meuse/Haute-Marne, qui est étudiée comme roche susceptible d'accueillir un centre de stockage de déchets radioactifs HA et MA-VL.

Pour l'étude du milieu argileux, l'Andra a engagé un important programme de recherches pour l'étude du stockage dans cette formation argileuse depuis 1991 et dispose, depuis 2001, d'un laboratoire souterrain sur le site de Bure, situé à une profondeur d'environ 500 mètres. Cette roche, l'argilite, possède une très faible perméabilité, comprise entre  $10^{-14}$  et  $5 \cdot 10^{-12} \text{ m.s}^{-1}$  (DELAY ET AL., 2006), une faible porosité (de 14 à 17 %), des pores de très petite taille, comprise entre 20 et 100 nm (SAMMARTINO ET AL., 2003), ainsi que de bonnes capacités de rétention. Par conséquent, le régime de transport est majoritairement diffusif dans la roche, avec des mouvements de fluides et d'ions limités.

### 1.1.4 L'ALVEOLE DE STOCKAGE DE DECHETS HAUTE ACTIVITE

Le concept d'alvéole de stockage de déchets HA développé par l'Andra consiste en un tunnel borgne horizontal de 0,7 m de diamètre excavé et de plusieurs dizaines de mètres de long, creusé horizontalement dans la couche d'argilite. L'alvéole, présenté (figure 1.3) comprend :

- une partie utile dédiée au stockage des colis,
- une tête d'alvéole qui accueille notamment le dispositif de fermeture de l'alvéole.

La partie utile pourra accueillir plusieurs colis de déchets, selon leur puissance thermique, la chaleur étant évacuée passivement par conduction dans la formation géologique (ANDRA, 2005). Elle est revêtue d'un **chemisage** en acier dont la fonction principale est de faciliter les opérations de mise en place et de retrait éventuel des colis en préservant les espaces prévus pour la manutention, *a minima* pendant une durée séculaire (phase de réversibilité).

Lors de la fermeture de l'alvéole, un bouchon de protection radiologique en acier, un bouchon de scellement en argile gonflante et un bouchon d'appui en béton seront mis en place successivement dans la tête de l'alvéole. Cette dernière est revêtue d'un **insert métallique** mis en place lors du creusement de l'alvéole, qui facilitera la remise en exploitation de l'alvéole dans le cas d'un retrait éventuel des colis après la fermeture du stockage (ANDRA, 2005).

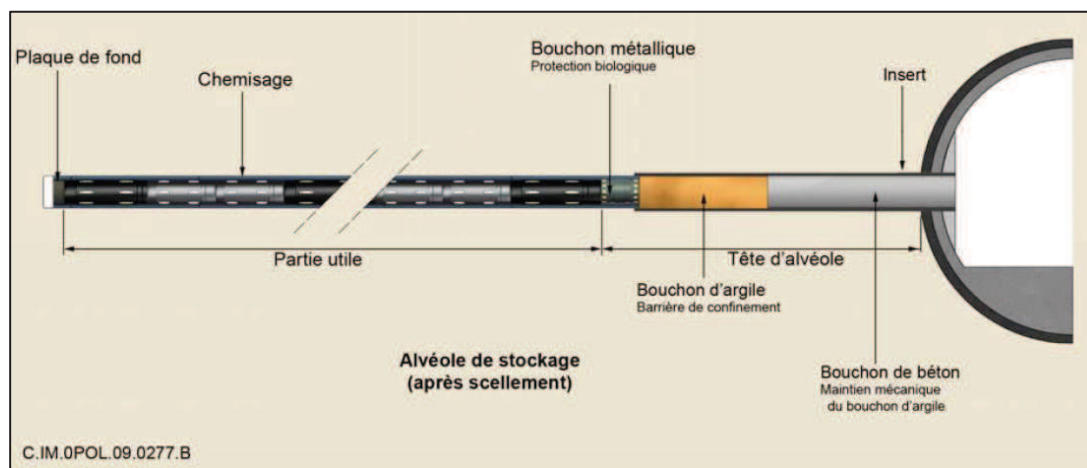


Figure 1.3. Alvéole de stockage de déchets HA (ANDRA, 2009).

## 1.2 OBJECTIFS DE L'ETUDE

L'arrivée d'eau suite à la resaturation de l'alvéole après sa fermeture va entraîner la corrosion des matériaux métalliques. Cette corrosion induit un relâchement de fer dans l'eau porale des matériaux argileux (roche hôte et argile gonflante).

Les processus de corrosion qui prennent place dépendent de l'environnement physico-chimique de l'alvéole de stockage de déchets HA, en particulier les conditions oxydo-réductrices et la température élevée due à l'exothermicité des colis primaires. L'oxygène initialement piégé dans l'alvéole HA va être consommé en quelques

dizaines d'années (ANDRA, 2005) par la corrosion des composés métalliques, conduisant au rétablissement des conditions réductrices prévalant initialement dans le Callovo-Oxfordien. La corrosion se poursuivra alors à une température comprise entre 60 et 80 °C, en milieu saturé et réducteur, pendant plusieurs centaines d'années, avant que des températures plus modérées ne soient atteintes. La figure 1.4 présente l'évolution des conditions d'oxydo-réduction au sein d'un alvéole HA en fonction du temps.

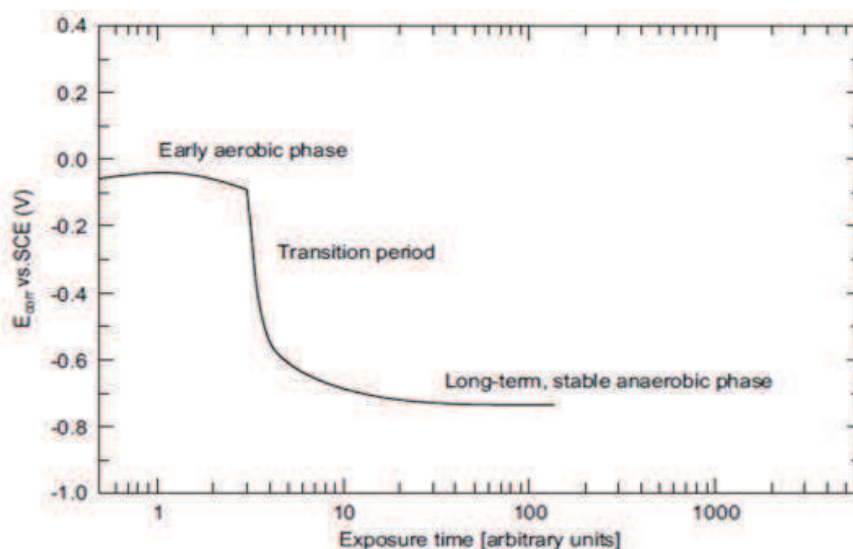


Figure 1.4. Evolution des conditions d'oxydo-réduction pendant le stockage (SAHEB, 2009).

Le matériau retenu pour le surconteneur mais également pour l'insert, le chemisage, le surconteneur et le bouchon de protection radiologique, est un acier non ou faiblement allié. Ce type de matériau s'altère plus rapidement qu'un acier inoxydable, mais présente l'avantage de se corroder préférentiellement de façon généralisée et donc mieux contrôlée. En effet, le comportement à long terme de l'acier inoxydable reste difficile à prévoir : celui-ci est susceptible de se corroder de façon localisée, par formation de piqûres et de crevasses. Toutefois, une corrosion localisée des aciers faiblement alliés peut également être observée dans certaines conditions, en particulier en présence de bactéries. Les vitesses de corrosion sont dans ce cas supérieures aux vitesses de corrosion généralisée, elles pourraient en effet, entraîner une perte d'étanchéité prématurée du surconteneur (IRSN, 2005).

A cet égard, il convient de noter que la **survie bactérienne** en milieu argileux profond a été démontrée récemment par différentes études (MAUCLAIRE ET AL., 2006; POULAIN, 2006; URIOS ET AL., 2012). En particulier, dans les conditions étudiées, le métabolisme sulfato-réducteur est identifié comme susceptible d'impacter fortement les composants métalliques du stockage par des phénomènes de corrosion localisée (BEECH, 2003; BEECH AND SUNNER, 2004; CASTANEDA AND BENETTON, 2008). Par ailleurs, les bactéries ferri-réductrices sont également susceptibles d'influencer les processus en jeu : elles sont capables de réduire le  $\text{Fe}^{\text{III}}$  des oxydes de fer formant la couche de passivation et peuvent ainsi induire potentiellement une reprise de corrosion (VIDELA AND HERRERA, 2005; HERRERA AND VIDELA, 2009; VIDELA AND HERRERA, 2009; ESNAULT ET AL., 2011). **Les activités bactériennes peuvent donc favoriser des phénomènes de corrosion localisée ou une reprise de corrosion, pouvant mener à une diminution des propriétés mécaniques des composants métalliques et à une perte d'étanchéité précoce du surconteneur.**

Par ailleurs, la corrosion des composants métalliques engendre différentes perturbations chimiques susceptibles de modifier les propriétés de confinement des matériaux argileux telles que :

- des modifications du pH et du potentiel d'oxydo-réduction,
- une libération importante de fer dans le milieu,
- la formation de produits de corrosion et de phases riche en fer, silice et aluminium à l'interface entre les matériaux métalliques et argileux.

Les conséquences de ces transformations sur les propriétés des argiles de site ou de la barrière ouvragée sont actuellement assez bien identifiées (diminution de la capacité d'échange cationique, diminution des capacités de

gonflement). Cependant, des incertitudes demeurent quant aux mécanismes de transformations de phases argileuses en présence de fer, qu'il convient de réduire en vue de consolider l'évaluation de conséquence en termes d'évolution des propriétés de confinement.

Ainsi, l'influence d'hétérogénéités de structure (interfaces entre matériaux, fissures naturelles ou induites par les opérations de creusement, vides technologiques...) des matériaux sur les interactions fer/argile reste à ce jour mal connue. Or, ces hétérogénéités sont susceptibles de créer des chemins préférentiels d'arrivée d'eau et ainsi d'influencer la localisation des sites de corrosion. Ainsi, une extension plus importante de la perturbation engendrée par le fer dans l'argile (en comparaison à une perturbation « homogène ») pourrait être rencontrée dans des zones spécifiques. Ceci pourrait avoir une incidence significative sur les propriétés de confinement des composants argileux au niveau de ces interfaces. De plus, l'ensemble des études sur les interactions fer/argile menées jusqu'à ce jour utilisent soit un seul des matériaux (fer ou argile) en contact avec une solution représentative du second matériau soit des juxtapositions de matériaux compacts (sans vides aux interfaces). Enfin, il convient de noter que les hétérogénéités pourraient fournir aux bactéries de l'espace supplémentaire. Les influences potentielles des hétérogénéités de structure des matériaux ne semblent donc pas suffisamment prises en compte dans les études existantes.

Comme décrit dans la revue bibliographique du chapitre 2, peu d'études expérimentales ou de simulations s'intéressent à l'impact des activités bactériennes ou d'hétérogénéités sur la réactivité fer/argile. Plus particulièrement, ce travail tente de répondre aux questions suivantes :

- Les bactéries sont-elles capables de survivre et d'être actives dans des conditions d'environnement représentatives de celles attendues en stockage ?
- Quelles sont les conséquences de la présence de bactéries sur les vitesses de corrosion des matériaux métalliques et sur la nature des produits de corrosion néoformés ?
- Les processus réactionnels en jeu lors des interactions fer/argile sont-ils similaires en présence et en l'absence d'activités bactériennes (dissolution des phases primaires, nature des phases secondaires) ? Quelle est l'extension de la perturbation dans les matériaux en présence de bactéries ? Est-elle identique à celle observée dans les systèmes abiotiques ?
- Les évolutions minéralogiques observées aux différentes interfaces ont-elles modifié les propriétés de transport de l'ensemble du système ? La présence d'hétérogénéités a-t-elle un impact sur les processus réactionnels et l'extension de la perturbation engendrée par la corrosion des matériaux métalliques ? L'extension des perturbations aux interfaces fer/argilite est-elle plus importante en présence d'hétérogénéités ?



## Chapitre 2 - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

<b>2.1</b>	<b>Survie bactérienne en conditions de stockage</b>	<b>17</b>
2.1.1	<i>Découverte récente de bactéries en milieu géologique profond</i>	17
2.1.2	<i>Métabolisme bactérien</i>	17
2.1.3	<i>Survie bactérienne en conditions de stockage en formation argileuse</i>	19
<b>2.2</b>	<b>Les matériaux métalliques et leur évolution en conditions anoxiques</b>	<b>21</b>
2.2.1	<i>La corrosion du fer en milieu aqueux</i>	22
2.2.1.1	Réactions et approche thermodynamique	22
2.2.1.2	Nature et stabilité des phases formées lors de la corrosion du fer	23
2.2.2	<i>Etude de la corrosion anoxique du fer</i>	27
2.2.2.1	Facteurs influençant la corrosion du fer	27
2.2.2.2	Evolution temporelle de la corrosion anoxique	28
2.2.2.3	Vitesses de corrosion	29
2.2.3	<i>Corrosion bactérienne des matériaux métalliques</i>	30
2.2.3.1	Groupes métaboliques impliqués dans la corrosion des matériaux métalliques	30
2.2.3.2	Mécanismes de corrosion bactérienne	32
2.2.4	<i>Corrosion à long terme du fer : apports des analogues archéologiques</i>	36
<b>2.3</b>	<b>Les matériaux argileux</b>	<b>38</b>
2.3.1	<i>Organisation structurale des argiles</i>	38
2.3.1.1	Microstructure des argiles	39
2.3.1.2	Classification des minéraux argileux	40
2.3.2	<i>Propriétés physico/chimiques des minéraux argileux</i>	43
2.3.3	<i>La matière organique des roches argileuses</i>	46
2.3.3.1	Généralités	46
2.3.3.2	Localisation de la matière organique dans les roches argileuses	48
2.3.3.3	Evolution de la matière organique en conditions de stockage	49
2.3.3.4	La matière organique de l'argilite de Tournemire	50
<b>2.4</b>	<b>Réactivité des matériaux argileux en présence de fer</b>	<b>51</b>
2.4.1	<i>Etudes expérimentales des interactions fer/argile</i>	51
2.4.2	<i>Modélisation des interactions fer/argile à long terme</i>	59
<b>2.5</b>	<b>Choix expérimentaux</b>	<b>61</b>



La présence de matériaux métalliques au sein d'un stockage en milieu argileux induit des perturbations chimiques tant au niveau de ces matériaux (corrosion) qu'au niveau des matériaux argileux constituant la roche hôte ou les scellements en argile gonflante (perturbation fer/argile). En effet, en présence d'eau, les composants métalliques placés au contact des matériaux argileux seront soumis à des processus de corrosion conduisant à un relâchement de fer dans l'eau porale. Ces processus de corrosion sont de nature variable selon les conditions d'environnement (oxydant ou réducteur, conditions sèches ou humides, milieu salin, etc...). Par ailleurs, de nombreuses études ont mis en évidence l'existence de bactéries capables de se développer en milieu argileux profond. Selon leur métabolisme, ces bactéries sont également susceptibles d'influencer les processus de corrosion.

Cette partie recense l'ensemble de ces processus afin d'évaluer l'influence de la réactivité entre matériaux métalliques et argileux sur leur évolution au sein du stockage géologique profond, en particulier en conditions réductrices, saturées et en présence de bactéries.

## 2.1 SURVIE BACTERIENNE EN CONDITIONS DE STOCKAGE

Les bactéries, abondantes dans les écosystèmes terrestres et marins sont capables de survivre en conditions extrêmes (dorsales océaniques, sources hydrothermales, environnements profonds). Les fonctions qu'elles assurent dans les écosystèmes terrestres sont nombreuses. Elles jouent un rôle dans la décomposition des sols à haute teneur en matière organique, les fermentations, les transformations et dégradations des polluants. Seuls les paramètres chimiques (disponibilité des substrats énergétiques et nutritifs, pH) et physiques (température, pression, espace disponible, teneur en eau...) de l'environnement dans lequel elles se développent conditionnent leur état de survie et leur viabilité.

### 2.1.1 DECOUVERTE RECENTE DE BACTERIES EN MILIEU GEOLOGIQUE PROFOND

Des études microbiologiques d'échantillons en provenance de roches ou d'eau porale ont révélé que les formations géologiques profondes contiennent systématiquement des cellules microbiennes, confirmant ainsi la présence de vie dans ces environnements supposés abiotiques il y a encore peu de temps (PEDERSEN *ET AL.*, 1996; PEDERSEN, 1997; 2000; WEST *ET AL.*, 2002). En effet, la potentielle vie bactérienne a souvent été ignorée pour les profondeurs supérieures à 50 m. Or, des populations bactériennes atteignant  $10^8$  bactéries par mL ont été mises en évidence par PEDERSEN (1993) dans des échantillons d'eau prélevés à 500 m de profondeur. Les bactéries observées survivent sous forme de micro-colonies et de biofilms à la surface des particules solides. Ces microorganismes présentent en général, des niveaux d'activité très faibles mais néanmoins significatifs et sont majoritairement chimiolithoautotrophes<sup>2</sup> (PEDERSEN, 2000).

Récemment, au sein des formations argileuses du Callovo-Oxfordien de Bure (POULAIN, 2006), de l'argile à Opalines du Mont Terri (MAUCLAIRE *ET AL.*, 2007; STROES-GASCOYNE *ET AL.*, 2007; STROES-GASCOYNE *ET AL.*, 2010) et du Toarcien de Tournemire (URIOS *ET AL.*, 2012), différentes espèces microbiennes ont été identifiées. Il s'agit principalement de bactéries fermentaires, sulfato-réductrices (BSR) ferri-réductrices (BFR), méthanogènes ou dénitrifiantes. Elles sont, viables mais en quantité faible, certainement en raison de la faible disponibilité en eau et nutriments ainsi que du peu d'espace disponible, limitant de fait leur développement. Toutefois, la quantification des bactéries reste complexe à mettre en œuvre et incertaine dans ce type de milieu (URIOS *ET AL.*, 2012).

### 2.1.2 METABOLISME BACTERIEN

Les bactéries sont les plus petits organismes connus. Elles sont douées de métabolisme, capables de croître et de se diviser aux dépens de substances nutritives et énergétiques. Elles mesurent de 0,5 à 1 µm de diamètre et jusqu'à 4 µm de long (PELMONT, 1993). Les éléments du milieu nécessaires à leur croissance et les déchets qu'elles produisent

<sup>2</sup> Les bactéries chimiolithoautotrophes utilisent comme source d'énergie, une molécule chimique et comme source de carbone, du carbone minéral.



sont respectivement assimilés ou excrétés via leur membrane cellulaire. La présence d'eau en quantité suffisante, de nutriments, de substrats énergétiques et d'un espace suffisant à leur croissance sont des paramètres requis à toute activité bactérienne (STROES-GASCOYNE *ET AL.*, 2007) en milieu naturel comme au laboratoire.

D'un point de vue chimique, la composition moyenne de la biomasse constituée par ces bactéries est représentée par la formule  $C_{4,2}H_{8,25}O_{1,25}N_{1,16}P_{0,1}$  (PELMONT, 1993). Celle-ci dépend toutefois de la souche bactérienne et de son état physiologique.

L'ensemble des **nutriments** nécessaires au métabolisme bactérien est recensé dans le tableau 2.1 : le carbone, l'hydrogène, l'azote, le phosphore, le soufre et l'oxygène. Le carbone représente environ 50 % du poids sec d'une bactérie. Selon la source de carbone utilisée par les bactéries, elles sont appelées bactéries hétérotrophes (carbone organique, MO) ou autotrophes (carbone minéral,  $CO_2$ , carbonates). Constituant essentiel des protéines, acides nucléiques et nucléotides, l'azote représente environ 12 % du poids sec d'une bactérie. Le phosphore participe à la synthèse d'Adénosine TriPhosphate<sup>3</sup> (ATP). Enfin, le soufre est présent dans certaines protéines sous la forme de groupements thiols. Les autres cations jouent un rôle principalement dans les réactions enzymatiques.

**Tableau 2.1. Nutriments bactériens, sources dans l'environnement et fonctions cellulaires (TODAR, 2006).**

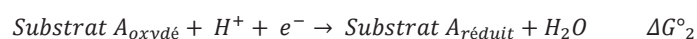
Elément	% poids sec	Origine	Fonction
C	~ 50	Carbone minéral ou organique	Constituant principal du matériel cellulaire
N	~ 12	NH <sub>3</sub> , NO <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> , MO	Acides aminés, acides nucléiques, nucléotides coenzymes
P	~ 3	PO <sub>4</sub>	Acides nucléiques, nucléotides, coenzymes, phospholipides
S	~ 1	SO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> S, S <sup>0</sup>	Coenzymes, cystéines, méthionines
K	~ 1	Sels potassiques	Cations cellulaires, cofacteur principal
Mg	~ 0,5	Sels magnésiens	Cations cellulaires, cofacteur principal
Na	~ 0,5	Sels sodiques	Important pour les bactéries marines
Ca	~ 0,5	Sels calciques	Cations cellulaires, cofacteur principal
Fe	~ 0,2	Composés inorganiques	Cytochromes, hèmes, cofacteurs

Par ailleurs, pour fonctionner, le métabolisme bactérien doit disposer d'une **source d'énergie**. Selon le type d'énergie utilisée, deux catégories de microorganismes sont distinguées. Dans le cas où les bactéries utilisent l'énergie des rayonnements lumineux, elles sont dites phototrophes. Au contraire, les bactéries chimiotrophes, bactéries majoritaires en conditions géologiques profondes, utilisent l'énergie produite par la transformation de substances chimiques organiques ou minérales, appelées **substrat énergétique**. Dans ce cas, le métabolisme bactérien se résume aux deux étapes suivantes :

**Première étape** : oxydation d'un substrat D de bas potentiel électrochimique, donneur d'électrons (réducteur) :



**Deuxième étape** : réduction d'un substrat A de haut potentiel électrochimique, accepteur d'électrons (oxydant) :



Le transfert d'électrons n'a lieu que si la différence d'énergie libre de réaction ( $\Delta G^\circ_1 - \Delta G^\circ_2$ ) est négative (réaction exergonique).

<sup>3</sup> L'adénosine triphosphate est une molécule biochimique qui fournit, par hydrolyse des liaisons phosphate, l'énergie nécessaire aux activités bactériennes.

L'énergie libre ( $\Delta G_1 - \Delta G_2$ ) résultant de ces réactions successives est récupérée dans les systèmes microbiens et conduit, par synthèse couplée, à la formation d'une molécule biochimique, l'ATP. L'énergie est stockée au niveau des liaisons phosphates de cette molécule. Elle est ensuite redistribuée aux réactions consommant de l'énergie.

Deux types de substrats énergétiques sont utilisés par les microorganismes :

- les donneurs d'électrons ou réducteurs : la matière organique, l'hydrogène, le fer II, le manganèse, l'ion ammonium, le sulfure, le soufre...
- les accepteurs d'électrons ou oxydants : l'oxygène, le nitrate, le sulfate, le fer à la valence III, les carbonates, le dioxyde de carbone, la matière organique...

La matière organique peut être à la fois un donneur et un accepteur d'électrons selon son degré d'oxydation, et également une source de carbone.

L'eau est utilisée de deux manières par les microorganismes : comme solvant des nutriments assurant ainsi leur transport et leur disponibilité, mais également comme agent des réactions d'hydrolyse. L'activité de l'eau, comprise entre 0 et 1, quantifie la disponibilité de l'eau nécessaire au développement bactérien. Sa valeur dépend également de l'espèce bactérienne considérée (0,75 pour les bactéries halophiles, 0,95 pour *E. coli* et la plupart des bactéries) (TODAR, 2006).

Enfin, des **conditions physico-chimiques** favorables (température, pression, pression osmotique, espace disponible, salinité, pression partielle en oxygène...) sont généralement requises. Toutefois, certaines espèces bactériennes sont capables de se développer dans des conditions *a priori* défavorables. Ainsi, les bactéries thermophiles ont la capacité de survivre à des températures comprises entre 60 et 80 °C (SLOBODKIN ET AL., 1999). De la même manière, d'autres bactéries ont été isolées du permafrost sibérien, où la température est inférieure à -20 °C (RIVKINA ET AL., 2000). Les bactéries acidophiles sont quant à elles capables de survivre dans des milieux où le pH est inférieur à 2 et souvent chargés en métaux lourds. Les bactéries alcalophiles survivent dans des sols riches en carbonates, le pH étant supérieur à 9 (ALCANTARA-HERNANDEZ ET AL., 2009).

### 2.1.3 SURVIE BACTERIENNE EN CONDITIONS DE STOCKAGE EN FORMATION ARGILEUSE

Pour rappel, les **nutriments** nécessaires au métabolisme bactérien sont le carbone, l'hydrogène, l'azote, le phosphore, le soufre et l'oxygène. Dans les milieux argileux, ces **nutriments** sont présents sous deux états : sous forme soluble (eau porale) et sous forme solide (minéraux). Les substances solubles sont directement assimilables par les bactéries, au contraire des phases solides qui leur sont plus difficiles à utiliser. Néanmoins, en cas de carences sévères, les bactéries sont capables de mettre en œuvre des mécanismes coûteux en énergie pour accéder aux éléments sous forme solide.

Dans les milieux argileux, les sources de carbone sont limitées et proviennent soit d'une recharge lente des eaux souterraines depuis la surface, soit des réserves initiales de la roche (calcite et dolomite). La biodisponibilité et la biodégradabilité de la matière organique sont souvent faibles dans ces milieux en raison de leur degré de maturité élevé (PEDERSEN, 2000; KALBITZ ET AL., 2003). Cependant, de nouveaux nutriments exogènes pourront également être introduits pendant les phases d'exploitation du stockage, (STROES-GASCOYNE AND GASCOYNE, 1998). Les sulfates et l'azote sont naturellement présents dans l'eau porale. Enfin, la présence d'oligoéléments<sup>4</sup> en milieux argileux profonds, nécessaire aux croissances bactériennes, est démontrée par ESNULT ET AL. (2009).

Pour ce qui concerne les **substrats énergétiques** et en particulier les **donneurs d'électrons**, la matière organique (cf. paragraphe 2.3.3) naturellement présente dans les roches argileuses est utilisable par les bactéries. Cependant, sa biodégradabilité et sa biodisponibilité dépendent de sa composition et de son degré de maturité. Ainsi, plus la matière organique est mature, moins elle est soluble et donc moins elle fournit d'énergie aux bactéries. La quantité de matière organique présente dans les roches argileuses est variable. Par ailleurs, dans le contexte particulier du

<sup>4</sup> Les oligoéléments sont une classe de nutriment, des éléments minéraux purs nécessaires à la vie d'un organisme, mais en quantités très faibles. Ils représentent en masse moins de 1 mg.L<sup>-1</sup>.

stockage géologique des déchets radioactifs, l'hydrogène issu de la corrosion aqueuse anaérobie des composants métalliques et de la radiolyse de l'eau constitue un nouveau substrat énergétique (donneur d'électrons possible). Ce gaz, sous forme dissoute, est susceptible de pénétrer dans l'argilite par diffusion ou convection en empruntant le réseau de fractures présent initialement ou induit par les opérations de creusement (EDZ). Il est ainsi disponible pour les bactéries dites hydrogénotrophes (bactéries capables d'oxyder l'hydrogène comme substrat énergétique) (GALES *ET AL.*, 2004; LIBERT *ET AL.*, 2011). Par ailleurs, circulant sous forme dissout dans la porosité, son utilisation demande peu d'efforts énergétiques aux bactéries.

Pour ce qui concerne les **accepteurs d'électrons**, les substances minérales oxydantes disponibles pour les bactéries chimiotrophes sont peu nombreuses en milieu réducteur. Il s'agit principalement des sulfates et du fer à la valence III. Les sulfates sont présents naturellement dans les eaux porales des roches argileuses : ils proviennent généralement de l'eau de mer dans laquelle s'est faite la sédimentation et diagénèse. En contexte de stockage, ils pourront résulter également de l'oxydation de la pyrite. Une proportion de  $\text{Fe}^{(III)}$  sera également présente dans les produits de corrosion des matériaux métalliques tels que les oxydes et les oxyhydroxydes de fer, formés à la fois en conditions réductrices et oxydantes et dans les minéraux argileux ( $\text{Fe}^{(III)}$  présent dans les illites et les smectites). De par leur présence, les sulfates et le fer de valence III sont susceptibles de favoriser préférentiellement les métabolismes sulfato-réducteur et ferri-réducteur.

Dans le cas du stockage géologique des déchets radioactifs, il est possible que les activités des bactéries endogènes et exogènes, introduites pendant les phases d'exploitation du stockage, soient stimulées par :

- l'apport de nouveaux éléments nutritifs via l'introduction de matériaux exogènes, il convient de noter dès l'apport de substrats énergétiques un fort développement bactérien est observé (WERSIN *ET AL.*, 2011B) ;
- les perturbations physiques et hydriques liées à la construction de l'ouvrage de stockage.

En effet, la construction de l'ouvrage modifie les conditions géochimiques du milieu, initialement réducteur. Les environnements argileux profonds non perturbés ne contiennent initialement que peu d'espace propice à la présence de microorganismes. Ces derniers sont vraisemblablement cantonnés dans les pores des sédiments indurés, dans les fractures et les inclusions de fluides. En revanche, la construction et l'exploitation du stockage vont modifier les propriétés de la roche encaissante et plus particulièrement l'équilibre hydromécanique de la formation. Une zone de roche argileuse, fracturée à proximité immédiate de la paroi, appelée Excavation Damaged Zone (EDZ), apparaît autour des ouvrages et fournit des espaces supplémentaires favorables au développement bactérien. Les vides technologiques, présents entre le chemisage et le surconteneur, sont également susceptibles de fournir des espaces supplémentaires pour les croissances microbiennes. Au sein du stockage, l'espace ne devrait donc pas être un facteur limitant le développement bactérien. Par ailleurs, malgré la faible porosité des bentonites et roches cristallines et par conséquent leur faible teneur en eau libre, un développement bactérien a été démontré expérimentalement au sein de ces matériaux où l'espace est peu disponible. Il existe un lien direct entre croissance bactériennes et taux de compaction (MOTAMED *ET AL.*, 1996; MOTAMED AND PEDERSEN, 1998). Ainsi, la faible disponibilité et mobilité de l'eau dans les roches argileuses devrait néanmoins permettre la croissance bactérienne.

Après l'introduction des colis, les microorganismes seront confrontés à des conditions de stress et de carence nutritive plus ou moins importantes. Cependant, ils subiront également l'effet des irradiations en provenance des colis, puis à long terme des radiations provenant des substances radioactives susceptibles d'avoir migré dans le milieu. Cependant, des microorganismes sont recherchés depuis peu dans différents environnements radioactifs et certains ont été découverts sur des parois de piscine de stockage de déchets radioactifs (GALES *ET AL.*, 2004) ou encore dans des mines d'uranium (PANAK *ET AL.*, 1998; MARTINS *ET AL.*, 2010). Certains microorganismes sont donc capables de se développer dans des milieux irradiants. La radioactivité reste toutefois un facteur inhibant les activités bactériennes.

Au sein d'un stockage de déchets radioactifs, les bactéries seront présentes initialement dans le milieu et également introduites pendant la phase d'exploitation du stockage. Il semble que la faible quantité de substrats énergétiques et nutritifs, d'eau, le peu d'espace disponible et la présence de radiations ne soient pas des facteurs inhibant totalement leur développement. La survie des microorganismes ne peut donc être exclue dans ces conditions.

Les micro-organismes obtiennent l'énergie nécessaire à leur croissance et à leur multiplication grâce à des réactions d'oxydoréduction impliquant des substances organiques ou minérales. Simultanément, ces micro-organismes produisent et excrètent des métabolites qui peuvent avoir des propriétés oxydantes, réductrices, alcalines, acides ou complexantes, tant vis-à-vis des minéraux solides que des éléments libérés en solution. Ils interviennent alors dans la plupart des processus d'altération des matériaux et notamment celui de la corrosion des matériaux métalliques.

Au regard des substrats énergétiques majoritairement présents dans l'environnement du stockage, le sulfate et le fer de valence III, les métabolismes sulfato-réducteur et ferri-réducteur sont les deux métabolismes susceptibles de se développer préférentiellement. Les impacts potentiels de ces deux métabolismes sur l'évolution et la durabilité des matériaux métalliques doivent donc être considérés.

## 2.2 LES MATERIAUX METALLIQUES ET LEUR EVOLUTION EN CONDITIONS ANOXIQUES

Deux types de corrosion sont distingués : la **corrosion uniforme ou généralisée** et la **corrosion localisée**.

- La **corrosion uniforme ou généralisée** est caractérisée par un taux de corrosion relativement uniforme sur toute la surface du métal exposée. Elle est donc homogène sur l'ensemble de la surface de métal exposé au milieu corrosif (IRSN, 2005).
- Les processus de **corrosion localisée** découlent toujours de la corrosion uniforme et se caractérisent par des phénomènes locaux de pénétration très importants. Ils conduisent alors à une perte de métal importante sur une zone localisée. Ces processus sont généralement favorisés par des conditions physico-chimiques agressives locales. Les vitesses associées sont très variables et donc difficiles à prévoir. Il existe plusieurs origines à la corrosion localisée (IRSN, 2005).

La corrosion localisée par **pile d'aération différentielle** intervient lorsqu'un gradient de concentration d'oxygène est formé en surface d'un métal. La zone de plus faible concentration en oxygène joue le rôle d'anode, le métal s'oxyde tandis que la zone de plus forte concentration constitue la cathode, l'oxygène est réduit.

La **corrosion caverneuse** se produit dans les interstices du métal. Ceux-ci constituent un volume confiné où les échanges de matière avec l'extérieur sont fortement ralentis. Le  $\text{Fe}^{(III)}$  s'accumule dans le volume confiné. Dans le cas de la corrosion marine, les ions chlorures peuvent également s'accumuler et conduire à la formation de HCl, composé acide entretenant la dissolution anodique du fer.

La corrosion par **piqûres** est très localisée et implique la présence combinée d'ions agressifs, tels que les chlorures, et un défaut de surface du matériau métallique. Le taux de métal corrodé est généralement faible mais ce type de corrosion peut conduire à une perforation rapide des composés métalliques.

Ainsi qu'évoqué précédemment, plusieurs enveloppes métalliques sont présentes au sein du stockage. En conditions réductrices et saturées, elles sont susceptibles de se corroder au contact de l'eau provenant de la roche hôte. Deux types de matériaux métalliques composent ces enveloppes :

- Les aciers inoxydables, constituant seulement le conteneur du colis primaire de déchet HA. Les vitesses de corrosion ( $0,1 \mu\text{m.an}^{-1}$ ) rencontrées avec ce type de matériaux sont très faibles, mais ils se corrodent majoritairement par piqûres et crevasses qui sont des phénomènes difficiles à prévoir (IRSN, 2005) ;
- Les aciers non alliés ou faiblement alliés, constituant le surconteneur de déchets, le chemisage et l'insert. Ce type de matériaux se corrode majoritairement de façon uniforme et généralisée, à des vitesses de l'ordre du micromètre par an ( $1 \text{ à } 10 \mu\text{m.an}^{-1}$ ) (IRSN, 2005).

La corrosion des aciers inoxydables (par piqûre) étant difficile à prévoir, aucun enjeu de sureté n'est attribué au conteneur de déchets. Seule la corrosion généralisée et uniforme sera donc détaillée dans les paragraphes suivants. Le surconteneur de colis HA, en acier faiblement allié, constitue la principale barrière d'étanchéité à l'eau pendant la phase thermique qui s'étend sur une durée d'ordre millénaire. Aussi, la compréhension des processus impliqués dans sa corrosion est essentielle. L'évaluation de la corrosion du chemisage (acier faiblement allié) est également importante car elle peut influencer sa tenue mécanique durant la phase de réversibilité (d'ordre séculaire).

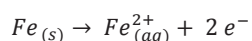
Lors de ces travaux, nous nous intéresserons seulement à la période de corrosion à long terme, en conditions réductrices et saturées et à  $60^\circ\text{C}$ . C'est pourquoi seule l'évolution des matériaux métalliques dans ces conditions sera décrite en détails. Ponctuellement, des compléments d'information sur la corrosion en conditions atmosphériques (i.e. en présence d'oxygène) seront apportés pour faciliter la compréhension, la formation d'oxyde et d'hydroxydes de fer dans ces conditions pouvant impacter les processus de corrosion.

## 2.2.1 LA CORROSION DU FER EN MILIEU AQUEUX

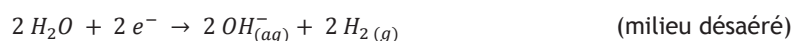
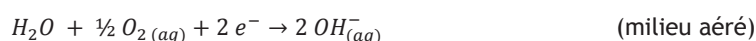
### 2.2.1.1 Réactions et approche thermodynamique

Le domaine d'immunité du fer se trouve hors du domaine de stabilité de l'eau. En présence d'eau, le fer se corrode car thermodynamiquement instable. La corrosion du fer est une réaction électrochimique résultant de deux réactions :

- une réaction d'oxydation, ou processus anodique, conduisant à la production d'électrons à l'interface entre le métal et la couche de corrosion :

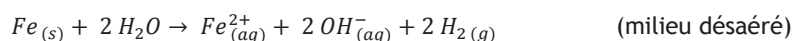
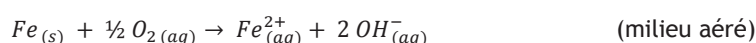


- une réaction de réduction, ou processus cathodique, lors de laquelle les électrons produits par la réaction d'oxydation sont consommés. Cette réaction peut avoir lieu en milieu aéré ou désaéré :

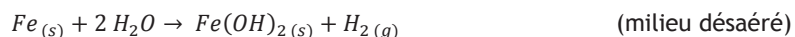


Rappelons que ces réactions correspondent chacune à une demi-équation électrochimique (présence d'électrons) et ne sont pas des équilibres. La loi de Le Chatelier ne s'applique donc pas, la consommation de  $\text{Fe}^{(II)}$  n'induit pas un déplacement d'équilibre de cette réaction.

Les réactions anodiques et cathodiques impliquent un transfert de charge entre un métal et la solution aqueuse donnant lieu aux réactions suivantes, respectivement en milieu aéré et désaéré :



La présente étude se place en conditions anoxiques et saturées, après la phase de transitoire oxydant<sup>5</sup> de la vie du stockage. Dès lors, ne sera détaillée dans la suite du document que la corrosion anoxique du fer. Dans ces conditions, l'équation bilan de la corrosion aqueuse du fer s'écrit de façon simplifiée, comme suit :



Cependant, l'hydroxyde de Fe<sup>(II)</sup> (Fe(OH)<sub>2</sub>) n'est que très rarement observé, de nombreux paramètres influençant la nature des phases formées comme la température, les éléments présents en solution. Ceci est détaillé au paragraphe 2.2.2.1.

### 2.2.1.2 Nature et stabilité des phases formées lors de la corrosion du fer

Ci-dessous, sont présentées les phases rencontrées dans les systèmes de corrosion du fer où les conditions environnementales sont comparables à celles qui pourraient prévaloir dans le stockage. Leur domaine de stabilité est également détaillé. Les phases dites de haute température ne seront donc pas présentées. Cependant, dans le contexte particulier du stockage, les conditions réductrices et saturées étant précédées d'une phase oxydante, suivie d'un transitoire oxydant réducteur, les phases susceptibles de se former lors de ce transitoire seront également présentées.

Les détails de l'ensemble des phases présentées sont extraits en majeure partie de CORNELL AND SCHWERTMANN (2004). Seules les phases couramment rencontrées sont détaillées. Les diagrammes potentiel-pH, dits de Pourbaix, permettent de déterminer les domaines de stabilité des différentes espèces chimiques en fonction du pH et du potentiel redox. Ce dernier, exprimé par rapport à l'électrode standard à hydrogène, est porté sur l'axe des ordonnées, et le pH sur celui des abscisses. Ils sont ici recalculés sur la base de données bibliographiques (CHIVOT, 1999; BLANC ET AL., 2012), à 60 °C à l'aide du code CHESS (VAN DER LEE AND DE WINDT, 2000).

#### LES HYDROXYDES DE FER

Deux types d'hydroxydes sont connus : l'hydroxyde ferreux Fe(OH)<sub>2</sub> et l'hydroxyde ferrique Fe(OH)<sub>3</sub>. L'hydroxyde ferreux est instable en milieu aéré et correspond plutôt à un intermédiaire réactionnel. Il est fréquemment rencontré lors des études menées au laboratoire sur la formation des espèces du fer en solution aqueuse.

#### LES OXYDES DE FER

L'hématite α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et la maghémite γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont des composés contenant exclusivement du fer sous valence III et elles se forment préférentiellement en conditions oxydantes. L'hématite est la phase la plus stable thermodynamiquement mais résulte de l'oxydation du fer à haute température, elle est donc rarement observée dans les produits de corrosion.

La magnétite est un composé mixte contenant à la fois du Fe<sup>(II)</sup> et du Fe<sup>(III)</sup> de formule Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, qui ne peut tolérer que de faibles écarts à la composition stœchiométrique. La figure 2.1 présente son domaine de stabilité à 60 °C. Elle est stable principalement en milieu réducteur pour des pH relativement élevés (compris environ entre 8 et 13) mais également pour des faibles teneurs en oxygène.

<sup>5</sup> Pour un ouvrage souterrain, le transitoire oxydant est la période qui débute par l'introduction d'oxygène lors de son excavation et qui se termine avec l'entière consommation de l'oxygène, après sa fermeture.

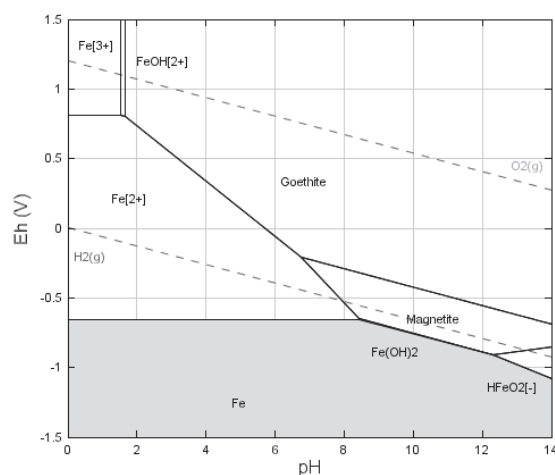


Figure 2.1. Diagramme de Pourbaix du système  $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}$  à  $60\text{ }^\circ\text{C}$  (concentration totale en fer  $10^{-5}\text{ mol.L}^{-1}$ ). Les droites pointillées définissent le domaine de stabilité de l'eau (Hématite exclue).

### LES OXY-HYDROXYDES DE FER

Il existe quatre principaux types d'oxy-hydroxydes de fer polymorphes, possédant tous du fer de valence III :

- la goethite  $\alpha\text{-FeOOH}$ ,
- l'akaganéite  $\beta\text{-FeOOH}$ ,
- la lépidocrocite  $\gamma\text{-FeOOH}$ ,
- la féroxhyte  $\delta\text{-FeOOH}$ .

La goethite est l'oxyhydroxyde de fer le plus stable thermodynamiquement, hormis l'hématite dont la cinétique de formation est lente même pour de faible température.

Par ailleurs, des phases désordonnées de type ferrihydrite, de formule  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  sont également classées parmi les oxy-hydroxydes. La structure de cette dernière n'est pas clairement établie.

En outre, des intermédiaires réactionnels non stables et contenant à la fois du fer à l'état de valence II et III ont été mis en évidence dans de nombreux travaux : les rouilles vertes. Leurs formules chimiques générales varient selon la composition du milieu électrolytique : elles peuvent s'associer avec des anions pour former des composés carbonatés, sulfatés ou chlorés, on parle alors de rouille verte carbonatée, sulfatée ou chlorée. La formule chimique de rouilles vertes sulfatées est la suivante :  $\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (REFAIT ET AL., 2011; REFAIT ET AL., 2012). Elles sont présentes dans les couches internes de corrosion, proches du métal et donc souvent dans des zones anoxiques. Leur formation peut provenir de la transformation chimique d'autres produits contenant du fer.

### LES CARBONATES DE FER

En milieu riche en carbonates, des composés carbonatés sont susceptibles de se former par association de fer de valence II et de carbonates, même pour de très faibles concentrations en carbonates. En milieu réducteur, la sidérite de formule  $\text{FeCO}_3$  est fréquemment rencontrée (BLENGINO ET AL., 1995; LEGRAND ET AL., 2000; SAVOYE ET AL., 2001).

Un autre type de carbonate de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  a également été identifié dans certaines études : il s'agit d'un hydroxycarbonate, la chukanovite de formule  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ . Elle a été mise en évidence lors d'expérimentations menées en laboratoire où des coupons de fer ont été immergés dans une solution synthétique (LEE AND WILKIN, 2010; AZOULAY ET AL., 2012). Elle a également été identifiée lors de la caractérisation de produits de corrosion formés à la surface de pièces métalliques enfouies dans le sol (SAHEB ET AL., 2008) et lors de l'altération de fer provenant d'une météorite (PEKOV ET AL., 2007).

Les domaines de stabilité de ces deux phases sont donnés sur la figure 2.2. Ces deux phases sont stables en milieu réducteur pour des pH variant autour de 8. Le domaine de stabilité de la chukanovite est plus réduit que celui de la sidérite.



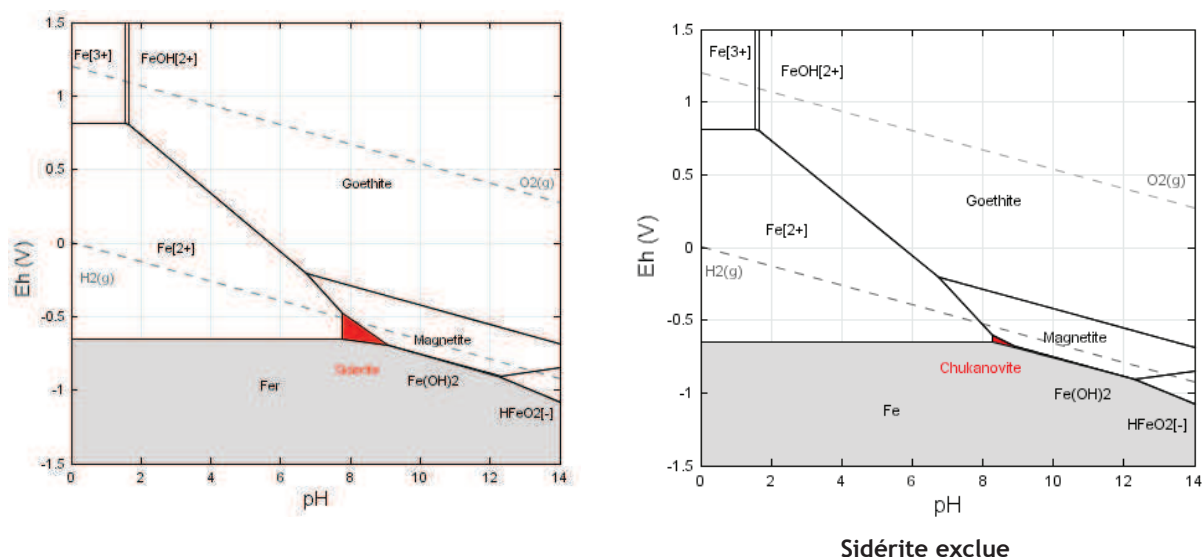


Figure 2.2. Diagrammes de Pourbaix du système Fe/C/H<sub>2</sub>O à 60 °C (concentration totale en fer 10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup> et activité des carbonates 2.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>). Les droites pointillées définissent le domaine de stabilité de l'eau (Hématite exclue).

### LES SULFURES DE FER

Dans un milieu contenant du soufre, les espèces soufrées peuvent se recombinaison avec le fer aqueux pour former des sulfures de fer. La chimie du fer en milieu soufré est particulièrement complexe car les phases formées sont très réactives (RICKARD AND LUTHER, 2007). En milieu réducteur, à température ambiante, la pyrite FeS<sub>2</sub> (DESCOSTES ET AL., 2004; DESCOSTES ET AL., 2006) ou la mackinawite FeS (BOURDOISEAU ET AL., 2008) formées par association de Fe<sup>(II)</sup> et d'ions sulfures, sont fréquemment rencontrées. Pour ce qui concerne la mackinawite, le précipité initial est généralement une mackinawite nanocristalline, son degré de cristallisation évoluant avec l'augmentation de température et/ou du pH. La greigite Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, composé mixte Fe<sup>(II)</sup>/Fe<sup>(III)</sup>, provient quant à elle de l'oxydation de la mackinawite (BOURDOISEAU ET AL., 2011).

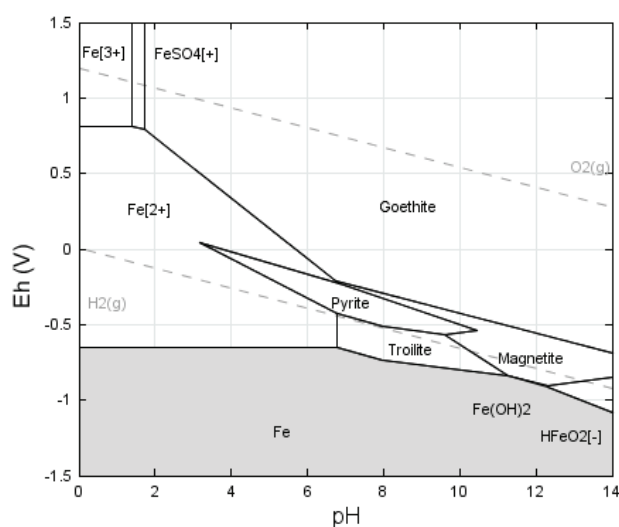
Les sulfures de fer sont des composés dont le caractère passivant tend à augmenter de la mackinawite à la pyrite (tableau 2.2).

Tableau 2.2. Formes cristallines des sulfures de fer (d'après (MARCHAL, 1999))

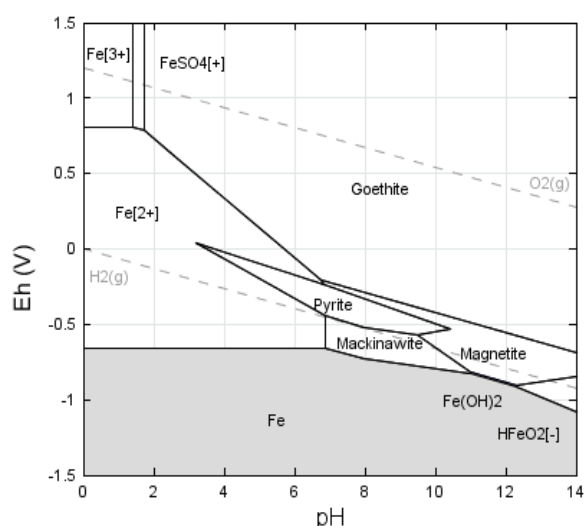
Noms	Formules	Structures
Mackinawite	FeS <sub>(1-x)</sub>	Tétraгонаle
FeS cubique	FeS	Cubique
Troïllite	FeS	Hexagonale
Pyrrhotite	Fe <sub>(1-x)</sub> S	Hexagonale/Monoclinique
Greigite	Fe <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	Cubique
Smythite	Fe <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	Hexagonale
Sulfure ferrique	Fe <sub>3</sub> S <sub>3</sub>	
Marcassite	FeS <sub>2</sub>	Orthorhombique
Pyrite	FeS <sub>2</sub>	Cubique

Les domaines de stabilité de ces deux phases sont donnés à la figure 2.3. L'ensemble de ces phases est stable en milieu réducteur.





Pyrrhotite exclue



Troilite et pyrrhotite exclue

Figure 2.3. Diagramme de Pourbaix du système Fe/S/H<sub>2</sub>O à 60 °C (concentration totale en fer et en soufre respectivement  $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ). Les droites pointillées définissent le domaine de stabilité de l'eau (Hématite exclue).

Le tableau 2.3 récapitule l'ensemble des différentes phases détaillées.

Tableau 2.3. Formules chimiques et degrés d'oxydation du fer des phases citées ci-dessus.

Famille	Phases	Formule chimiques	Degrés d'oxydation
Oxy-hydroxyde de fer	Goethite	$\alpha\text{-FeOOH}$	$\text{Fe}^{(\text{III})}$
	Akaganéite	$\beta\text{-FeOOH}$	$\text{Fe}^{(\text{III})}$
	Lépidocrocite	$\gamma\text{-FeOOH}$	$\text{Fe}^{(\text{III})}$
	Feroxyhyte	$\delta\text{-FeOOH}$	$\text{Fe}^{(\text{III})}$
	Ferrihydrite	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}^{(\text{III})}/\text{Fe}^{(\text{II})}$
	Rouille verte	$\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}^{(\text{III})}/\text{Fe}^{(\text{II})}$
Oxydes de fer	Hématite	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}^{(\text{III})}$
	Maghémite	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}^{(\text{III})}$
	Magnétite	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{Fe}^{(\text{III})}/\text{Fe}^{(\text{II})}$
Hydroxyde de fer	Hydroxyde de fer ferreux	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}^{(\text{II})}$
	Hydroxyde de fer ferrique	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}^{(\text{III})}$
Carbonates de fer	Sidérite	$\text{FeCO}_3$	$\text{Fe}^{(\text{II})}$
	Chukanovite	$\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	$\text{Fe}^{(\text{II})}$
Sulfures de fer	Pyrite	$\text{FeS}_2$	$\text{Fe}^{(\text{II})}$
	Mackinawite	$\text{FeS}$	$\text{Fe}^{(\text{II})}$
	Greigite	$\text{Fe}_3\text{S}_4$	$\text{Fe}^{(\text{III})}/\text{Fe}^{(\text{II})}$

La diversité des phases observées lors de la corrosion des matériaux métalliques à base de fer est importante. La nature de ces phases dépend des conditions physico-chimiques régnant à l'interface lors de leur formation (pH, température, Eh, composition de la solution au contact). En conditions oxydantes, l'hématite et la goethite sont généralement observées tandis qu'en conditions réductrices, il s'agit plutôt de la magnétite. En milieu carbonaté, la chukanovite et la sidérite sont généralement observées. Des phases sulfurées sont également mises en évidence.

## 2.2.2 ETUDE DE LA CORROSION ANOXIQUE DU FER

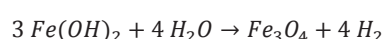
Dans la suite de ce paragraphe, seule la corrosion anoxique des aciers est détaillée.

### 2.2.2.1 Facteurs influençant la corrosion du fer

Afin de mieux comprendre les phénomènes influençant la corrosion du fer, de nombreuses études ont été menées en laboratoire. La température et la composition de la solution environnante sont deux paramètres fondamentaux ayant un rôle important sur la corrosion du fer.

#### LA TEMPÉRATURE

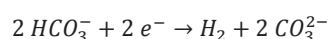
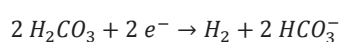
Une augmentation de la température peut être à l'origine de la réaction de Schikkor selon laquelle la magnétite se forme à partir de l'hydroxyde ferreux ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ).



A 60 °C, la phase majoritairement rencontrée est la magnétite ou un mélange de magnétite et de maghémite, en conditions réductrices. A température ambiante, plusieurs études mettent en évidence la formation d'hydroxyde ferreux (LINNENBOM, 1958). Il semble donc bien que la température joue un rôle sur la nature de la phase formée.

#### INFLUENCE D'UNE SOLUTION RICHE EN CARBONATES AU CONTACT DU MÉTAL

Les réactions pouvant avoir lieu à la cathode en présence de carbonates sont les suivantes (HEUER AND STUBBINS, 1999) :



L'influence de la teneur en carbonates de la solution au contact du métal a été étudiée. L'influence de la teneur initiale en carbonates sur l'ensemble des phases formées, lors d'immersion de disques d'aciers, a été évaluée (SAVOYE ET AL., 2001). Des phases carbonatées sont mises en évidence, il s'agit de la sidérite pour des teneurs supérieures à 1 mmol.L<sup>-1</sup>, tandis que pour des teneurs plus faibles, un mélange de magnétite, de rouilles vertes carbonatées, d'hydroxydes de fer carbonatés est mis en évidence.

Une compétition entre la formation de phases carbonatées et celle d'hydroxyde de fer, intermédiaire réactionnel de la magnétite, est envisagée (BURSTEIN AND DAVIES, 1980). Une concentration élevée en carbonates pourrait être à l'origine de la non formation de magnétite (VIDEM AND DUGSTAD, 1989).

La température et la composition chimique de la solution au contact sont deux paramètres importants, susceptibles d'influer sur la phase formée, comme par exemple la formation de phases carbonatées, dans les milieux contenant des carbonates.

Une grande variété de composés intermédiaires est mise en évidence lors de la corrosion du fer en milieu aqueux. Toutefois, en conditions réductrices, l'évolution de la nature des produits de corrosion en surface de métal et sa passivation restent mal connues

### 2.2.2.2 Evolution temporelle de la corrosion anoxique

Rappelons tout d'abord qu'un film passivant est un film non poreux d'une épaisseur nanométrique, séparant le métal de la solution (LANDOLT, 1993). Toutes les espèces issues de la corrosion n'ont pas ces propriétés de passivation vis-à-vis du métal. Ceci est à l'origine des variations de vitesses observées aux temps courts et aux temps longs en cas de corrosion (cf. paragraphe 2.2.2.2). Il est donc important de s'intéresser à l'évolution dans le temps des phases constituant la couche de produits de corrosion.

Des études sur la formation des espèces du fer ont été menées par MISAWA *ET AL.* (1974) à température ambiante, en milieu aqueux. Le premier produit formé est l'hydroxyde ferreux ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ). Lorsque cette phase est mise en solution à des pH proches de la neutralité, ce sont les rouilles vertes qui se forment ainsi que des complexes intermédiaires appelés complexes verts. Les rouilles vertes précipitent après oxydation de solutions riches en  $\text{Fe}^{(II)}$ . Elles peuvent également être produites par transformation à l'état solide de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  sous oxydation aérée.

La magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) est le résultat d'une transformation à l'état solide des rouilles vertes par oxydation aérée lente, nécessitant une forte énergie d'activation. Un second mécanisme est alors possible : la magnétite peut précipiter à partir d'une oxydation lente des complexes verts. Ce mécanisme semble en accord avec la structure cristalline des composés à savoir la structure cubique de la magnétite, la structure hexagonale/cubique du complexe vert et la structure hexagonale de l'hydroxyde ferreux.

Le mécanisme de corrosion est lié à l'étape limitante du mécanisme. Il est admis que la première phase à se former est  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  conduisant à la formation d'une première couche de produits de corrosion dont les phases peuvent ensuite évoluer. Selon CROLET *ET AL.* (1998), les mécanismes de corrosion sont régis par les réactions anodiques (oxydation du  $\text{Fe}^{(0)}$  en  $\text{Fe}^{(II)}$ ) et cathodiques (réduction du proton en hydrogène) décrites ci-dessus et par les trois cinétiques de transport :

- l'apport de réactifs pour la réaction cathodique, à savoir l'eau qui doit pouvoir accéder à l'interface afin que la réaction de corrosion se produise,
- l'évacuation des produits de la réaction cathodique,
- l'évacuation des produits de la réaction anodique.

L'évacuation des produits des réactions anodique et cathodique peut se faire par diffusion de la phase liquide dans la porosité de la couche formée, le moteur de la diffusion étant alors le gradient de concentration des espèces. L'évacuation peut également avoir lieu par croissance de la couche initiale, au contact du métal et dissolution permanente dans le milieu extérieur.

Les hypothèses suivantes de mécanismes en tenant compte des propriétés des phases formant le dépôt (PLATTS *ET AL.* 1994) :

- Si la couche recouvre entièrement la surface du fer, il peut jouer un rôle de film passif. Dans ce cas, l'étape limitante du processus de corrosion pourrait être soit l'évacuation de l'hydrogène gazeux, soit la diffusion du  $\text{Fe}^{(II)}$  à l'état solide, le dépôt étant imperméable à l'eau (phénomène de précipitation/dissolution).
- Si la couche ne couvre pas entièrement la surface du métal ou qu'il n'a pas de propriétés passivantes, le transport de réactifs ou de produits peut alors être l'étape limitante. Le seul réactif nécessaire pour la

corrosion anoxique d'un métal en conditions réductrices est l'eau à l'interface. Dans le cas où la porosité de la couche est très réduite, l'apport en eau est l'étape limitante. La production d'ions ferreux peut également inhiber la réaction anodique. L'étape limitante est alors la diffusion des ions ferreux dans la couche d'oxyde. Enfin, la non diffusion de l'hydrogène peut également être l'étape limitante.

Afin de déterminer quel est le mécanisme prépondérant, de l'eau deutérée ou du cuivre ont été utilisés lors de remise en corrosion d'échantillons (NEFF *ET AL.*, 2010; SAHEB *ET AL.*, 2011; SAHEB *ET AL.*, 2012). Ceci permet de localiser les zones de précipitation de produits de corrosion et de déterminer les propriétés de la couche de produits de corrosion. La migration des électrons à l'intérieur de la couche de produits de corrosion est observée, notamment dans le cas où la magnétite et la sidérite sont présentes. Toutefois, ce transport d'électrons n'est pas mis en évidence dans le cas où la magnétite adhère au métal. Ceci met en évidence un découplage de l'anode et de la cathode, et démontre l'importance de la nature et de la localisation des différentes phases dans la couche de produits de corrosion.

### 2.2.2.3 Vitesses de corrosion

La vitesse de corrosion des matériaux métalliques est un paramètre dimensionnant leur épaisseur mise en jeu dans l'installation de stockage.

Afin de déterminer les vitesses de corrosion des matériaux métalliques expérimentalement, plusieurs méthodes ont été mises au point. Tout d'abord, la vitesse de corrosion peut être mesurée et calculée par la méthode gravimétrique de la perte de masse, en supposant que les réactions et les produits de corrosion formés sont bien connus et caractérisés afin de réduire au minimum l'erreur sur l'estimation (PAPILLON *ET AL.*, 2001; BARBALAT *ET AL.*, 2012). Par cette méthode, une vitesse de corrosion moyenne sur l'ensemble de l'étude est obtenue. Cette méthode ne tient donc pas compte des premiers stades de la corrosion et ne permet pas de mettre en évidence une éventuelle diminution de la vitesse. Une seconde méthode, la méthode des épaisseurs équivalentes a été mise au point mais permet là encore d'obtenir une vitesse moyenne sur l'ensemble de l'étude (NEFF, 2003; NEFF *ET AL.*, 2006). Enfin, la vitesse de corrosion peut être estimée à partir de la mesure du flux d'hydrogène produit par la réaction de réduction de l'eau. Dans ce cas, c'est une vitesse instantanée qui est mesurée. L'évaluation de la vitesse instantanée peut également être fondée sur l'extrapolation de données électrochimiques en mesurant le flux d'électrons consommés par la réaction de corrosion.

Les vitesses de corrosion généralisée peuvent également être déduites de modèles semi-empiriques (FOCT AND GRAS, 2003), basés sur des mesures expérimentales. Ces modèles sont fonction du temps, de la température et des conditions aérobies et anaérobies du milieu. En conditions aérobies, la loi de vitesse est décrite comme suit :

$$v \text{ (mm. an}^{-1}\text{)} = 1,042 e^{-1340/T}$$

En conditions réductrices, deux lois de vitesse ont été déterminées pour décrire la corrosion : la première pour les temps courts, entre 6 mois et 15 ans :

$$v \text{ (mm. an}^{-1}\text{)} = 0,364 e^{-1300/T}$$

et la seconde pour les temps longs, plus de 10 ans :

$$v \text{ (mm. an}^{-1}\text{)} = 0,162 e^{-1300/T}$$

Dans chacune de ces lois, T représente la température en degrés Kelvin.

Le tableau 2.4 résume les principales vitesses de corrosion obtenues en fonction du milieu. Les vitesses de corrosion varient beaucoup, selon les conditions du milieu et la température mais diminuent généralement au cours du temps.

Tableau 2.4. Vitesse de corrosion à court et moyen terme de corrosion (d'après SAHEB, 2009)

Durée de l'expérimentation	Milieu	Température (°C)	Vitesse instantanée (µm/an)	Vitesse moyenne (µm/an)
40 jours	Eau pure	60	-	1,1
40 jours	Eau pure	80	-	1,2
40 jours	Eau pure	90	-	0,9
30 jours	Eau pure	25	7	
4 ans	Eau pure/carbonatée	30 - 90	-	< 1
	Eau pure		8	
	Eau carbonatée	60	-	0,83
	Eau carbonatée	90	-	0,42

La vitesse de corrosion des matériaux métalliques est un des paramètres majeurs dans le dimensionnement de structures métalliques et elle peut être déduite expérimentalement ou estimée via des modèles semi-empiriques. Cependant, la valeur obtenue est rarement instantanée, elle est généralement moyennée sur le temps de l'expérimentation.

## 2.2.3 CORROSION BACTERIENNE DES MATERIAUX METALLIQUES

La biodétérioration des matériaux, ou biocorrosion, ou encore corrosion influencée (ou induite) par les microorganismes (MIC) représente les dommages engendrés ou accélérés par les bactéries ou d'autres microorganismes. Il s'agit en fait de tous les phénomènes de corrosion, dans lesquels les microorganismes agissent directement ou par l'intermédiaire des substances provenant de leur métabolisme, qui modifient les conditions physico-chimiques (pH, concentration en oxygène, concentration en composés chimiques...) à l'interface eau/matériaux et qui, par conséquent, favorisent la corrosion. Généralement, les microorganismes n'interviennent que de façon indirecte, via leurs activités métaboliques, dans la détérioration des matériaux. Ils n'utilisent presque jamais les matériaux comme source de nutriments. L'altération des matériaux par les bactéries dépend à la fois du métabolisme bactérien, des conditions du milieu et du matériau. Les microorganismes peuvent ainsi être considérés comme des catalyseurs de phénomènes de corrosion.

### 2.2.3.1 Groupes métaboliques impliqués dans la corrosion des matériaux métalliques

Les bactéries généralement associées aux processus de biocorrosion des matériaux métalliques en milieu réducteur sont principalement celles impliquées dans les cycles du soufre et du fer. Ces microorganismes utilisent comme accepteur terminal d'électrons un composé dérivé du soufre ou du fer. Les principaux groupes issus de ces deux métabolismes sont présentés ci-dessous.

#### MICROFLORE DU SOUFRE ET BACTERIES SULFATO-REDUCTRICES

Le soufre se trouve naturellement en grande quantité sous forme solide, lié à d'autres éléments sous forme de sulfures (Pyrite,  $\text{FeS}_2$ ) et de sulfates (Gypse,  $\text{CaSO}_4$ ). Il est retrouvé également sous forme libre en solution, majoritairement près des sources hydrothermales et dans les régions volcaniques.

Le cycle du soufre, cycle biologique majeur, est décomposé en deux parties, anaérobie et aérobie. En anaérobiose, le cycle du soufre est entièrement microbien. Le sulfure est utilisé par les bactéries phototrophes comme donneur d'électrons pour leur photosynthèse. Il provient de la réduction bactérienne d'espèces soufrées oxydées (sulfates,

thiosulfates et soufre élémentaire) et également de la décomposition par les bactéries de protéines contenant du soufre. La réduction des sulfates et autres formes oxydées du soufre peut s'effectuer de deux manières :

- la *réduction assimilatrice* qui produit des ions sulfures, nécessaires aux synthèses cellulaires ;
- la *réduction dissimilatrice* dans laquelle le composé soufré oxydé sert uniquement d'accepteur terminal d'électrons dans la production d'ATP et donc d'énergie, en anaérobiose. Le sulfure d'hydrogène dégagé correspond au produit terminal de la respiration des sulfates.

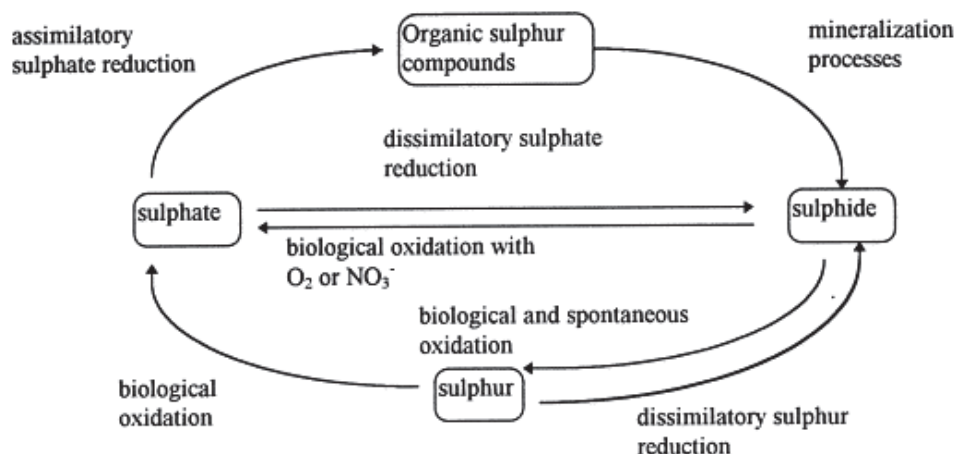
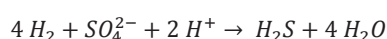
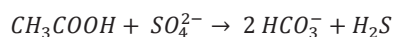


Figure 2.4. Cycle du soufre

Plusieurs métabolismes bactériens sont impliqués dans le cycle du soufre. Seules les bactéries réduisant les sulfates, à savoir les bactéries sulfato-réductrices (BSR), seront détaillées ici.

D'un point de vue physiologique, les bactéries sulfato-réductrices sont des bactéries anaérobies strictes, réduisant les sulfates en sulfures. Cette réaction est couplée à l'oxydation d'un composé organique (lactate, pyruvate, malate ou certains alcools primaires) ou de l'hydrogène, le sulfate jouant le rôle d'accepteur terminal d'électrons lors de la respiration anaérobie :



Le métabolisme des BSR conduit à la génération de sulfures qui peuvent précipiter sous forme de sulfures de fer en présence de fer, et à une acidification du milieu conduisant à des phénomènes de corrosion localisée.

#### MICROFLORE DU FER ET BACTERIES FERRI-REDUCTRICES

Le fer est présent sous deux formes, le fer ionique en solution, ferreux (Fe<sup>2+</sup>) et ferrique (Fe<sup>3+</sup>) et le fer minéral (oxydes et hydroxydes, sulfures et sulfates de fer, carbonates et silicates de fer). Il est un des éléments essentiels à la plupart des organismes (bactéries, champignons, plantes et animaux) et joue un rôle vital dans de nombreux processus biologiques (photosynthèse, fixation de l'azote, transport de l'oxygène). Cependant, le fer est un élément dont la solubilité est très faible et par conséquent peu disponible.

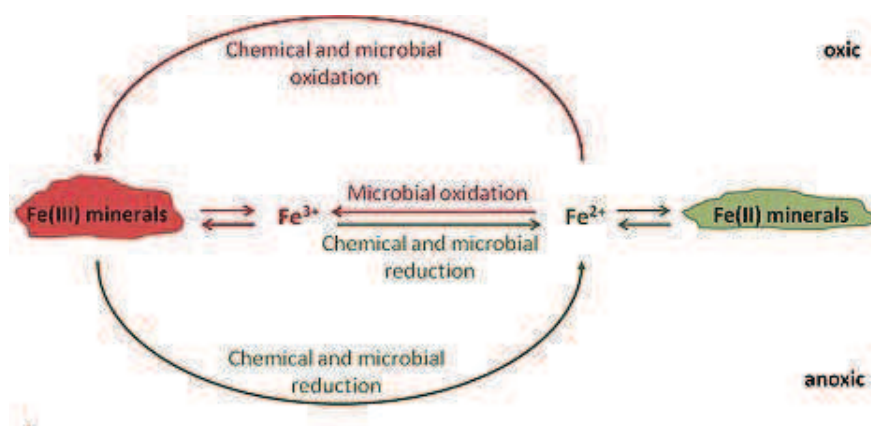


Figure 2.5. Cycle du fer

Le cycle du fer consiste en la transformation du  $\text{Fe}^{(III)}$  en  $\text{Fe}^{(II)}$  et inversement (figure 2.5). La réduction ou l'oxydation du fer par les microorganismes joue un rôle significatif dans ce cycle. Le fer peut être utilisé selon deux processus différents dans le métabolisme bactérien :

- *l'assimilation réductrice du fer* correspond à la réduction du  $\text{Fe}^{(III)}$  lors de l'incorporation de composés cellulaires spécifiques (protéines, lipides...) ;
- *la réduction dissimilatrice du fer* correspond à la réduction enzymatique du  $\text{Fe}^{(III)}$  généralement en conditions réductrices, comparable à une forme de respiration. Dans ce cas, le  $\text{Fe}^{(III)}$  est l'accepteur final des électrons nécessaires à la production d'énergie.

Les micro-organismes associés au métabolisme du fer constituent le deuxième groupe le plus fréquemment cité dans les phénomènes de biocorrosion des aciers. Il s'agit essentiellement des bactéries ferri-réductrices (BFR) et des bactéries ferro-oxydantes. Seules les BFR seront détaillées ci-après.

Les BFR sont des bactéries anaérobies strictes ou facultatives, qui utilisent le  $\text{Fe}^{3+}$  comme accepteur terminal d'électrons dans leur chaîne respiratoire à la place de l'oxygène, en milieu anaérobie. Le donneur d'électron peut être un composé organique (lactate, acétate, alcools) ou l'hydrogène. Les BFR sont capables de réduire le  $\text{Fe}^{3+}$  en solutions mais également le  $\text{Fe}^{(III)}$  contenu dans les édifices cristallins des minéraux, ce qui peut entraîner leur dissolution. En effet, la réduction bactérienne des oxy/hydroxydes de fer et notamment celle de la magnétite est un phénomène commun dans les sols et les sédiments en conditions anaérobies (DONG ET AL., 2000).

### 2.2.3.2 Mécanismes de corrosion bactérienne

Les vitesses de corrosion rencontrées en présence de bactéries sont généralement plus élevées que celles observées lors de processus abiotiques. Plusieurs mécanismes et hypothèses sont identifiés pour expliquer la corrosion bactérienne et les vitesses de corrosions élevées associées.

#### CAS DES BACTERIES SULFATO-REDUCTRICES

L'influence des BSR sur la corrosion des matériaux métalliques est clairement établie. Plusieurs hypothèses de mécanismes sont proposées (tableau 2.5).

Tableau 2.5. Mécanismes proposés dans le cas de la corrosion par les BSR

Références	Mécanismes
Von Wolzogen Kühr et al., 1934	Dépolarisation cathodique: consommation de l' $\text{H}_2$ cathodique par les BSR
Wanklyn et al., 1952	Dépolarisation anodique par formation de FeS: $\text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{FeS}$
Costello, 1974	Dépolarisation cathodique par $\text{H}_2\text{S}$ : $\text{H}_2\text{S} + \text{e}^- \rightarrow \text{HS}^- + \frac{1}{2} \text{H}_2$
Iverson, 1984	Production de phosphines corrosives ( $\text{PH}_3$ )
Mattson, 1989	« Cracking » ou fissuration accélérée par les sulfures
Crolet, 1995	Pile différentielle liée au pH
Beech et al., 1995	Pile de concentration induite par les EPS

Certains auteurs attribuent et comparent les mécanismes de biocorrosion à un mécanisme voisin de celui de la corrosion abiotique par l'hydrogène sulfuré tandis que d'autres attribuent un rôle spécifique des BSR, permettant de rendre compte des vitesses élevées de corrosion rencontrées.

Dans tous les cas, le rôle des BSR est indirect et implique les métabolites produits, notamment les sulfures qui peuvent :

- précipiter sous forme de sulfures de fer en présence de fer,
- produire une acidification du milieu conduisant à des phénomènes de corrosion localisée, la dissolution anodique du fer en présence d' $\text{H}_2\text{S}$  étant d'autant plus importante que le pH est bas (CHENG ET AL., 1998).

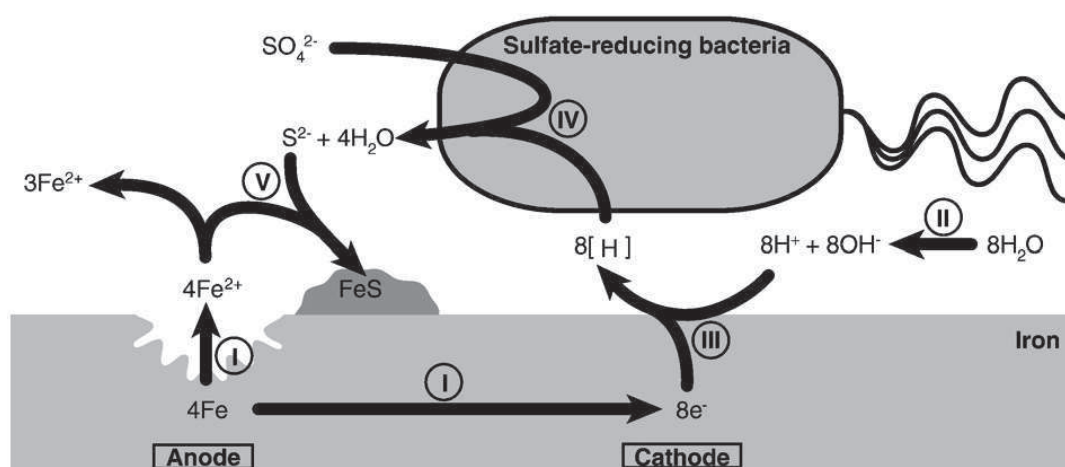


Figure 2.6. Mécanisme de corrosion par les BSR (MORI ET AL., 2010)

La réaction de corrosion du fer métal (réaction 1) produit des ions  $\text{Fe}^{2+}$  aqueux. En l'absence d'oxygène, cette réaction est couplée à la réduction des protons en hydrogène (réaction 3), les protons provenant de l'eau (réaction 2). L'hydrogène produit est consommé par la bactérie et permet la réduction des sulfates en sulfures (réaction 4). Les ions sulfures se combinent aux ions ferreux pour former des dépôts de sulfure de fer (réaction 5). La précipitation du sulfure de fer ( $\text{FeS}$ ) catalyse la réaction de réduction du proton en hydrogène, créant ainsi une pile galvanique. Ceci entraîne une augmentation du transfert d'électrons donc une accélération de la dissolution du métal.

Les sulfures de fer, lorsqu'ils recouvrent une surface métallique de façon homogène, jouent un rôle protecteur. Au contraire, si le dépôt est hétérogène à la surface du matériau, ils favorisent la corrosion localisée (MIRANDA ET AL., 2006; MORI ET AL., 2010). Les zones couvertes jouent le rôle de cathode, tandis que les zones découvertes jouent le rôle d'anode. Le rôle protecteur ou non des sulfures de fer dépend également de l'uniformité du dépôt, de son état



cristallin, de la nature de l'acier et de son état de surface. Le caractère non couvrant des sulfures de fer rend possible le fonctionnement de la réaction cathodique et le déroulement du processus de corrosion. Cependant, si une couche de sulfure de fer uniforme et protectrice préexiste à la surface d'un matériau, bloquant la corrosion, cet effet peut disparaître. Ceci peut être dû à des phénomènes de tensions apparaissant dans la couche de sulfures de fer suite à la coexistence de différentes formes cristallographiques dans la couche de produits de corrosion.

La présence de BSR peut s'accompagner de corrosion localisée très sévère et engendrer des dégradations très importantes, par exemple le percement des canalisations de type pipeline, des circuits de refroidissement ou encore des dommages importants des enceintes portuaires métalliques. Souvent, la formation de rouille verte et de précipités de sulfures de fer constituant la couche de corrosion sont observés, ce qui confirme que le mécanisme est influencé par les BSR. Pourtant, la présence de bactéries et de sulfures de fer associés ne peut expliquer les phénomènes de corrosion très accélérés qui sont parfois observés et qui sont pour l'instant non éclaircis. Ceux-ci pourraient être associés à la présence concomitante de bactéries et d'hétérogénéités à la surface du matériau.

Dans un tout autre contexte, des études menées sur les analogues archéologiques ont mis en évidence la présence de corrosion par des BSR sur des objets enterrés vieux de plusieurs siècles. La présence de sulfures de fer est mise en évidence à l'intérieur de la couche de corrosion de clous archéologiques provenant du site de Glinet (NEFF ET AL., 2004; NEFF ET AL., 2005; SAHEB ET AL., 2010). Dans ce type de milieu, les sulfures sont d'origine bactérienne et confirment de ce fait l'activité de microorganismes. Pourtant, malgré la présence de BSR et une activité marquée, il semble que les clous n'aient pas été altérés par des phénomènes de corrosion drastiques. Ces mêmes observations sont reportées par différents auteurs, qui concluent à une influence mineure des BSR dans ces cas (FELL, 2005; REMAZEILLES ET AL., 2009).

La présence de BSR conduit à des vitesses de corrosion importantes et des phénomènes de corrosion localisée, résultant de phénomènes complexes (synergie entre l'état de surface du matériau, les conditions physico-chimiques de milieu et de l'état physiologique de la population bactérienne). Le rôle des sulfures de fer est encore mal compris. Enfin, les phénomènes de corrosion influencée par les BSR ne se traduisent donc pas toujours par une augmentation des vitesses de corrosion. Il est encore complexe à ce jour d'établir une corrélation entre les vitesses de corrosion élevées observées, les phénomènes engendrés et les activités des BSR (Lee and Characklis, 1993).

#### CAS DES BACTERIES FERRI-REDUCTRICES

De nombreuses études sont menées afin de comprendre la réduction bactérienne du  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  en  $\text{Fe}^{(\text{II})}$ . Des bactéries modèles ont été pour cela sélectionnées car elles se développent facilement. Ce sont plus particulièrement *Shewanella putrefaciens* et *Geobacter sulfurreducens*.

Selon les conditions physico-chimiques du milieu, le mode d'action de réduction des oxydes de fer est différent. La réduction du  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  ne nécessite pas toujours de contact bactéries/minéral. Différents mécanismes sont envisagés (figure 2.1) (LEE AND NEWMAN, 2003) :

- le contact physique entre bactéries et minéraux permet la réduction du  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  du minéral (A) ;
- des agents chélateurs du fer augmentent la solubilité du  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  et favorisent sa réduction (B) ;
- des molécules « shuttle », solubles, acceptant les électrons excrétées par les bactéries, les transfèrent sans contact de la cellule au  $\text{Fe}^{(\text{III})}$ . Il s'agit de la théorie du transfert d'électrons (POULAIN ET AL., 2008; ESNAULT ET AL., 2010) (C).

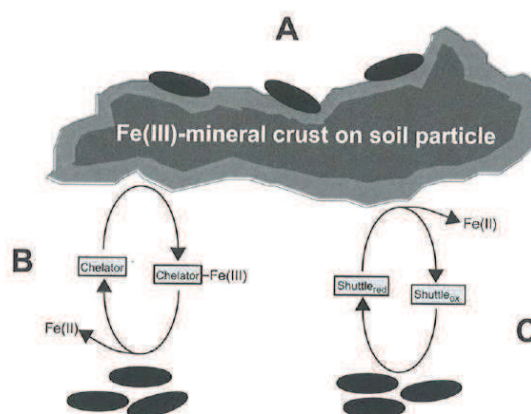


Figure 2.7. Mécanismes de réduction du  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  par les bactéries ferri-réductrices (Esnault, 2010)

Dans le cas particulier de la corrosion des matériaux métalliques en conditions de stockage HA, la magnétite, la goethite sont envisagés comme produits secondaires de corrosion formant la couche de passivation des aciers (OBUEKWE, 1981; LITTLE AND WAGNER, 1996; VIDELA AND HERRERA, 2009). La réduction du  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  entraînant la dissolution des minéraux, pourrait engendrer une reprise de la couche de corrosion (ESNAULT ET AL., 2011). Cependant, il est également attribué à ces bactéries un rôle dans la protection des matériaux métalliques (POTEKHINA ET AL., 1999; HERRERA AND VIDELA, 2009; MEHANNA ET AL., 2009; VIDELA AND HERRERA, 2009)

#### CAS PARTICULIER DES CROISSANCES BACTERIENNES ORGANISEES EN BIOFILMS

La colonisation d'une surface par des microorganismes est souvent observée. Le biofilm a été défini pour la première fois par COSTERTON ET AL. (1978) et consiste en un ensemble de cellules attachées pouvant appartenir à des espèces différentes à une surface solide et enchâssées dans une matrice fortement hydratée, composée de macromolécules organiques, d'exopolymères sécrétés par les microorganismes eux-mêmes et de matière inorganique présente initialement dans le milieu. L'organisation, la forme et la densité de ces biofilms est une réponse aux variations des conditions environnementales : les caractéristiques physico-chimiques du milieu (quantité et nature des nutriments, présence de métaux lourds, pH, température et force ionique) peuvent influencer l'attachement microbien à une surface. La figure 2.8 présente les cinq étapes de formation d'un biofilm.



Figure 2.8. Etapes de formation d'un biofilm

La formation d'un biofilm débute par l'attachement de cellules individualisées à une surface, un film de conditionnement est alors produit. Ce film primaire est essentiel car il modifie certaines propriétés de surface des matériaux telles que la tension de surface, l'énergie, la polarité, la mouillabilité. Il conditionne l'attachement des bactéries et donc la colonisation. Le film de conditionnement mis en place, la fixation des bactéries reste réversible (étape 1). L'adhésion des microorganismes est rendue irréversible par la sécrétion de polymères extracellulaires entre

la cellule et la surface permettant de piéger les éléments nutritifs nécessaires à la croissance bactérienne. Cela constitue également une barrière de protection vis-à-vis des agressions environnementales de natures chimiques ou biologiques (étape 2). Une fois les bactéries pionnières installées, et si les conditions environnementales sont favorables, les bactéries se multiplient et forment des micro-colonies (étape 3). En se développant, elles constituent un voile bactérien appelé biofilm qui augmente et devient mature (étape 4). Enfin, le biofilm vieillit et des microorganismes peuvent s'en détacher (étape 5). Un biofilm peut se former rapidement, en moins de 48 h à la surface d'un matériau métallique. L'épaisseur d'un biofilm est également variable de 5 à 150  $\mu\text{m}$  (FEUGEAS ET AL., 1997), en fonction de l'état de surface du matériau et des conditions d'environnement (FEUGEAS ET AL., 1997).

La formation de biofilms à la surface d'un matériau métallique peut également induire des modifications des conditions physico-chimiques locales du milieu. Comme déjà décrit ci-dessus, à l'intérieur des biofilms, une alternance de zone aérées et désaérées (VIDELA AND HERRERA, 2005) dans le temps et dans l'espace est observée, à l'origine de corrosion localisée par aération différentielle (VIDELA AND HERRERA, 2005). Les différences de concentration en oxygène observées peuvent être dues à sa consommation par les bactéries aérobies. En parallèle, une variation des concentrations en éléments et une stratification du potentiel oxydo-réducteur est également observée, à l'origine également de corrosion localisée. Cependant, la consommation d'oxygène et la réduction de son gradient dans le biofilm peuvent être considérés comme protecteurs vis-à-vis du métal (LEE AND NEWMAN, 2003).

La présence de bactéries ne peut être exclue dans le stockage. Elles seront soit présentes initialement, soit introduites pendant la phase d'exploitation du stockage. Leur cinétique de développement est très difficile à prévoir à l'heure actuelle. Les nutriments et substrats énergétiques essentiels à leur survie, ainsi qu'une quantité d'eau suffisante et de l'espace (porosité, fissures...) seront disponibles dans ces conditions et donc non limitant pour leur croissance.

Tous les microorganismes sont susceptibles par leurs activités de modifier localement les conditions physico-chimiques du milieu à l'origine de l'altération des matériaux et, en particulier, celles des matériaux métalliques. Les métabolismes bactériens ferri-réducteur et sulfato-réducteur sont les deux métabolismes susceptibles d'engendrer des impacts significatifs sur la durée de vie des composants métalliques. Plusieurs hypothèses de mécanismes de corrosion par les bactéries sont énoncées. Cependant, à l'heure actuelle, leurs impacts sont encore discutés et sont souvent issus d'une synergie entre plusieurs facteurs (conditions environnementales, état de surface des matériaux, état de la population bactérienne). Quel que soit le métabolisme bactérien considéré, l'incertitude réside sur les phénomènes mis en jeu (corrosion localisée, reprise de corrosion), les vitesses de corrosion résultantes et surtout leur mesure et leur prédiction. Ce sont ces derniers points qui sont cruciaux pour la prédiction de l'altération des matériaux métalliques en condition de stockage HA.

## 2.2.4 CORROSION À LONG TERME DU FER : APPORTS DES ANALOGUES ARCHÉOLOGIQUES

La corrosion à long terme des aciers a également été étudiée via des pièces d'aciers abandonnées dans les sols et les sédiments depuis plusieurs dizaines ou centaines d'années. L'analyse des phases en présence à l'aide de techniques microscopiques révèlent qu'à la fois l'acier et la matrice du sol sont altérés. La formation de plusieurs couches distinctes est observée. NEFF (2003) adopte la terminologie suivante afin de décrire ces interfaces métal/milieu d'enfouissement : la couche de produits de corrosion, appelée couche de produits denses (CPD), est en contact direct avec le métal et contient donc les phases formées par la corrosion du fer. Le milieu dit « transformé » contient les éléments initialement présent dans le sol et montre souvent une concentration élevée en fer suite au relâchement de fer par corrosion (figure 2.9).

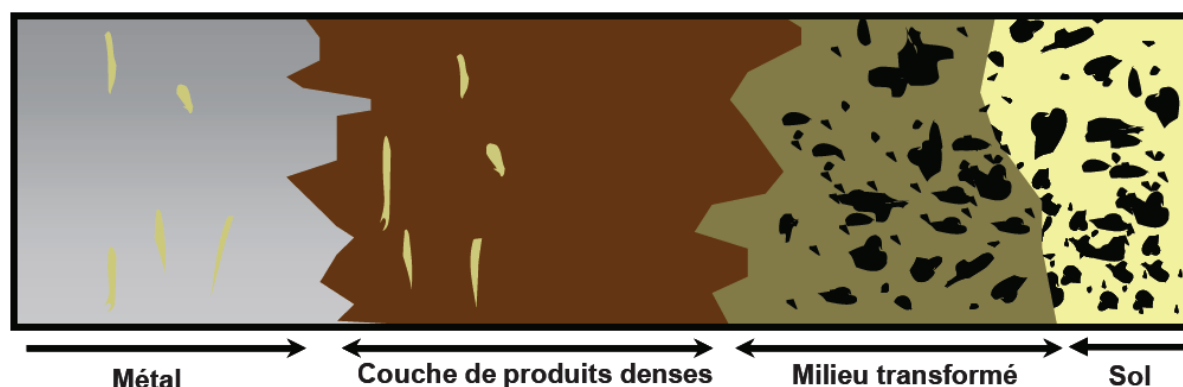


Figure 2.9. Section transversale d'un système de corrosion pour les pièces enfouies (NEFF, 2003)

Dans les études portant sur les analogues archéologiques, le milieu d'enfouissement des pièces de métal est important car il conditionne le type de faciès de corrosion observé. Cependant, les conditions régnant dans l'environnement de la pièce métallique, la faible température, les conditions d'aération et de teneur en eau ne sont pas toujours comparables à celle régnant dans le stockage. De même, l'état initial de l'enfouissement de la pièce n'est jamais parfaitement connu.

Une partie des objets étudiés sur le site de Glinet présente un faciès de corrosion de type anoxique. De la sidérite calcifiée est présente au contact du métal. Un liseré de magnétite est présent parallèlement à l'interface à mi-distance entre le milieu transformé et le métal. A l'extérieur de la couche de produits denses, un liseré de sulfures à l'état réduit de valence -II, associé à du fer et de l'oxygène est observé, potentiellement lié à la présence de bactéries (NEFF, 2003; NEFF ET AL., 2005; SAHEB ET AL., 2010).

Pour ce qui concerne les objets provenant du site de Fiskerton au Royaume-Uni, les produits de corrosion identifiés sont de la calcite, de la sidérite et de la greigite (SOERENSEN AND GREGORY, 1998; FELL AND WILLIAMS, 2004). Ces résultats ont été comparés avec ceux identifiés après la mise en place de coupons pendant 6, 12, 18 et 30 mois. Après 6 mois, la goethite, la mackinawite et la greigite sont identifiées. La présence de goethite est interprétée comme une première étape du processus de corrosion en conditions oxydantes. Après 12 et 18 mois, un mélange de goethite, sidérite et greigite (le même sulfure de fer que sur les objets archéologiques) est observé. Enfin, après 30 mois, la sidérite est la phase principale mise en évidence (FELL, 2005).

La sidérite a également été mise en évidence sur des pièces d'acier du site archéologique de Nydam au Danemark (MATTHIESEN ET AL., 2004B). L'instrumentation du site a permis de mettre en évidence des conditions d'enfouissement anoxiques et saturées, faiblement acides, une faible concentration en soufre et un potentiel redox imposé par le fer en solution (MATTHIESEN ET AL., 2004A). Une autre étude portant sur des coupons d'acier immergés dans une eau synthétique de composition connue représentative du site a été menée (SAHEB ET AL., 2008). La sidérite, apparaît comme le composé majoritaire dans les deux cas. La chukanovite est mise en évidence dans certains cas et systématiquement en couche interne. L'ensemble de ces observations est résumé dans le tableau 2.6.

**Tableau 2.6. Phases observées et techniques utilisées lors de la caractérisation de produits de corrosion d'analogues archéologiques où l'environnement est réducteur**

Site	Date	Phases identifiées	Techniques	Épaisseur couche de PC (µm)	Référence
Glinet (France)	16 <sup>ème</sup> siècle	Sidérite Magnétite Liseré de phases contenant des sulfures	µDRX µRaman	400	(NEFF, 2003; NEFF ET AL., 2005; SAHEB ET AL., 2010)
Nydam Rose (Danemark)	2- 5 <sup>ème</sup> siècle	Sidérite	DRX Spectroscopie IR	50	(MATTHIESEN ET AL., 2004A; MATTHIESEN ET AL., 2004B)
Fiskerton (Royaume-Uni)	2- 5 <sup>ème</sup> siècle	Sidérite Greigite	DRX Spectroscopie dispersive en énergie	100 - 200	(FELL AND WILLIAMS, 2004; FELL, 2005)

L'étude d'analogues archéologiques informe sur la corrosion à long terme du fer, l'environnement conditionnant le type de phases formées. La magnétite et les carbonates sont les phases généralement observées. Des sulfures de fer sous forme de liseré sont également observés et semblent être issus des activités bactériennes. Cependant, les conditions initiales de formation de ces phases sont difficilement identifiables et sont fortement dépendantes des conditions d'enfouissement et des propriétés du milieu (teneur en eau, granulométrie du sol...).

## 2.3 LES MATERIAUX ARGILEUX

Un minéral argileux est une espèce minérale pure, à composition chimique définie, et aux propriétés connues. Une roche argileuse est une association de minéraux divers, finement divisés parmi lesquels se trouvent un ou plusieurs minéraux argileux souvent organisés en feuillets, plastiques après hydratation avec une quantité d'eau appropriée et durcissant au séchage ou à la cuisson. Les matériaux naturels correspondants sont des sols et des roches d'origine sédimentaire. Ces matériaux contiennent essentiellement des minéraux tels que des phyllosilicates, de la silice et des oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium. La notion de taille maximale de la fraction argileuse est parfois ambiguë car elle dépend de la communauté scientifique, elle sera inférieure à 2 µm pour les géologues alors que les sédimentologues utilisent un seuil de coupure à 4 µm.

Les détails des phases citées ci-dessous et leur propriétés proviennent d'ouvrages généraux sur les argiles (CAILLERE ET AL., 1982; MEUNIER, 2003)

Dans un premier temps, l'organisation structurale des matériaux argileux ainsi que leurs propriétés physico-chimiques sont décrites. Ensuite, quelques données sur la matière organique des roches argileuses sont présentées.

### 2.3.1 ORGANISATION STRUCTURALE DES ARGILES

Les minéraux argileux sont caractérisés par leur unité structurale, qui est constituée d'un feuillet et d'un espace interfoliaire. Une particule d'argile résulte de l'empilement d'unités structurales élémentaires les unes face aux autres. La grande diversité de structure des argiles et leurs différentes propriétés proviennent des différentes

possibilités d'empilement des couches dans les feuillets, de l'arrangement spatial des motifs de base, et également des substitutions isomorphiques<sup>6</sup> dans ces derniers.

### 2.3.1.1 Microstructure des argiles

Les minéraux argileux sont des phyllosilicates hydratés dont la taille est de l'ordre du micron. Chaque particule d'argile est un assemblage de feuillets, eux-mêmes constitués de deux types de couches élémentaires, de composition variable qui sont la couche tétraédrique (ou couche T) et la couche octaédrique (ou couche O).

#### LA COUCHE TETRAEDRIQUE (OU COUCHE T)

Les tétraèdres, constitués d'un atome de silice entouré de quatre groupes hydroxyle ou anions  $O^{2-}$ , délimitent une cavité hexagonale. Ils sont liés les uns aux autres par la mise en commun de trois sommets sur quatre et forment une couche tétraédrique (figure 2.10).

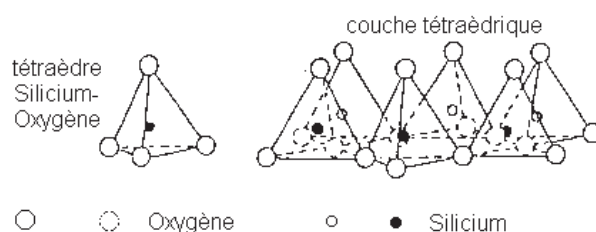


Figure 2.10. *Tétraèdre et couche tétraédrique*

#### LA COUCHE OCTAEDRIQUE (OU COUCHE O)

Les octaèdres sont constitués d'un cation central (généralement aluminium ou magnésium) entouré de six groupes hydroxyle ou anions  $O^{2-}$ . Ils sont couchés sur une face triangulaire et liés entre eux par la mise en commun de leurs six sommets et forme une couche octaédrique (figure 2.11).

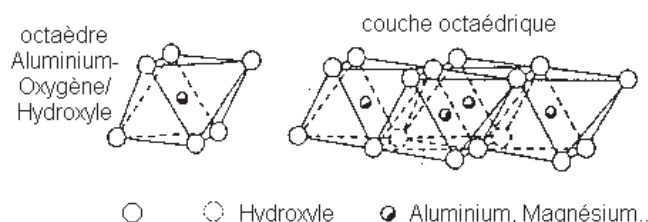


Figure 2.11. *Octaèdre et couche octaédrique*

On parle de couche tri-octaédrique dans le cas où chaque anion est lié à trois cations et de couche di-octaédrique dans le cas où chaque anion est lié seulement à deux cations, le troisième site étant vacant.

Dans la structure de base des feuillets argileux détaillés ci-dessus, des substitutions isomorphiques entre cations sont possibles, à l'origine de la diversité des minéraux observée. Ainsi, sont fréquemment observés :

- le remplacement de  $Si^{4+}$  par  $Al^{3+}$  dans la couche tétraédrique,
- le remplacement de  $Al^{3+}$  par  $Mg^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  par  $Fe^{2+}$  dans la couche octaédrique.

La structure cristalline de l'ensemble des phyllosilicates repose sur deux types de feuillets :

- les **feuillets 1/1** dans lesquels une couche tétraédrique est liée à une couche octaédrique ;
- les **feuillets 2/1** dans lesquels la couche octaédrique est prise en sandwich entre deux couches tétraédriques.

Ceci est en partie dû à l'origine de la classification des minéraux argileux, détaillée au paragraphe suivant.

<sup>6</sup> Une substitution isomorphique dans un feuillet argileux est le remplacement d'un cation par un autre de même valence ou non. Les dimensions des feuillets ne varient quasiment pas mais la charge de l'édifice cristallin peut être modifiée.

Enfin, dans certains phyllosilicates de type 2/1, l'électroneutralité de l'édifice cristallin est assurée par une couche cationique supplémentaire entre les feuillets. Dans ces couches interfoliaires, les cations sont libres, non liés entre eux mais liés par des liaisons faibles aux anions  $O^{2-}$  des couches tétraédriques en vis-à-vis (exemple de la couche interfoliaire des smectites). On parle alors d'adsorption interfoliaire. Les propriétés liées à ces cations interfoliaires sont détaillées au paragraphe 2.3.2.

### **2.3.1.2 Classification des minéraux argileux**

La classification des argiles s'appuie sur le type de feuillets (1/1, 2/1 ou 2/1/1), le type de couche octaédrique (dioctaédrique ou trioctaédrique). Le groupe des feuillets de type 2/1 se divise selon la charge de la couche interfoliaire (CAILLERE *ET AL.*, 1982). Le tableau 2.7 présente cette classification.

Tableau 2.7. Classification simplifiée des principales espèces de phyllosilicates (CAILLERE ET AL., 1982)

Caractéristiques cristallines	Minéraux dioctaédriques	Minéraux trioctaédriques
<b>MINÉRAUX 1/1</b>		
Charge électrique du feuillet = 0 1T + 1O + esp int = 7 Å	KAOLINITE kaolinite, dickite, nacrite	SERPENTINITE amésite, berthièreine, crysotile, antigorite, lizardite, cronstedtite, greenalite
<b>MINÉRAUX 2/1 sans couche interfoliaire</b>		
Charge électrique du feuillet # 0 1T + 1O + esp int = 7 Å	PYROPHYLLITE	TALC
<b>MINÉRAUX 2/1 avec couche interfoliaire</b>		
Charge électrique du feuillet : 0,2 à 0,6 1T + 1O + 1T + esp int = 10 à 18 Å Esp int : cations ± hydratés (Ca, Na)	SMECTITES Al : montmorillonite, beidellite Fe : nontronite	SMECTITES Mg : saponite, hectorite
Charge électrique du feuillet : 0,6 à 0,9 1T + 1O + 1T + esp int = 10 à 15 Å Esp int : cations ± hydratés (Ca, Na)	VERMICULITES	VERMICULITES
Charge électrique du feuillet = 0,9 1T + 1O + 1T + esp int = 10 Å Esp int : cations ± hydratés (K)	ILLITE, GLAUCONITE	
Charge électrique du feuillet # 1 1T + 1O + 1T + esp int = 10 Å Esp int : cations non hydratés (K, Na)	MICAS Al : muscovite, phengite, paragonite Fe : céladonite	MICAS Mg-Fe : phlogopite, biotite, lépidolite
Charge électrique du feuillet # 2 1T + 1O + 1T + esp int # 10 Å Esp int : cations ± hydratés (Ca)	MICAS DURS Al : margarite, clintonite	
<b>MINÉRAUX 2/1/1</b>		
Charge électrique du feuillet variable 1T + 1O + 1T + esp int # 10 Å Esp int : feuillet octaédrique (type brucite ou gippsite)	CHLORITE DIOCTAÉDRIQUE dombassite CHLORITE DI-TRIOCTAÉDRIQUE Cookeite	CHLORITE TRIOCTAÉDRIQUE diabantite, penninite chamosite, brungsvigite

## LES FEUILLETS DE TYPE OU 1 / 1 (TYPE KAOLINITE)

Ces feuillets sont composés d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Ces structures n'occasionnent que très peu de substitutions isomorphiques. Les plus fréquentes sont le remplacement, dans la couche octaédrique, de l'atome d'aluminium par un atome de fer ou de chrome. Ces substitutions ne créent pas de déficit de charges et aucun cation interfoliaire, ni aucune molécule d'eau n'est observée dans l'espace interfoliaire. Ce sont des argiles non gonflantes.

Parmi les différents minéraux argileux possédant cette structure, la plus courante est la kaolinite de formule unité  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ . La couche dioctaédrique possède quatre sites occupés par des  $\text{Al}^{3+}$  et deux sites vacants.



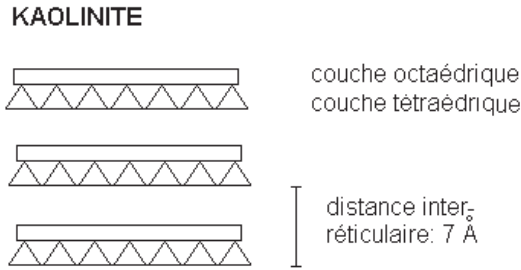


Figure 2.12. Structure de la kaolinite

#### LES FEUILLETS DE TYPE 2/1 AVEC COUCHE INTERFOLIAIRE (TYPE ILLITE OU SMECTITE)

Chaque feuillet est constitué d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques. Ce type de structure est le siège de substitutions isomorphiques plus ou moins nombreuses.

Les argiles de structure 2/1 présentant un faible nombre de substitutions isomorphiques ont une charge permanente négative de faible intensité. Ce déficit de charge positive est compensé par l'adsorption de cations échangeables et de molécules d'eau dans les espaces interfoliaires. Ce type d'argile possède des capacités de gonflement et d'échange cationique importantes. Il s'agit par exemple de la smectite de formule générale :  $M_xSi_8(Al_{4-x}Mg_x)O_{20}(OH)_4$

#### SMECTITES

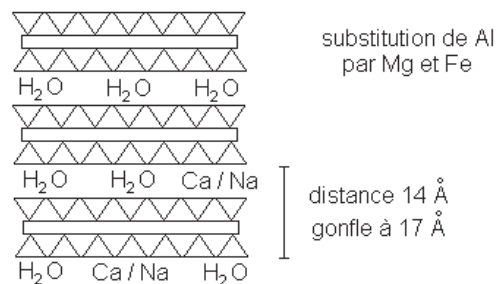


Figure 2.13. Structure de la smectite

Au contraire, l'illite possède une structure 2/1 identique à celle de la smectite mais présente un nombre de substitutions isomorphiques plus important. La forte charge négative créée, est compensée par l'adsorption de potassium dans l'espace interfoliaire. Ce potassium, fortement fixé à la surface des feuillets, n'est pas échangeable avec d'autres cations et ne favorise pas la présence de molécules d'eau dans cet espace. Les illites sont donc des argiles non gonflantes à faible capacité d'échange cationique. Leur formule structurale est, aux substitutions près, la suivante :  $K(Si_3Al)(Al_2)O_{10}(OH)$ .

#### ILLITE

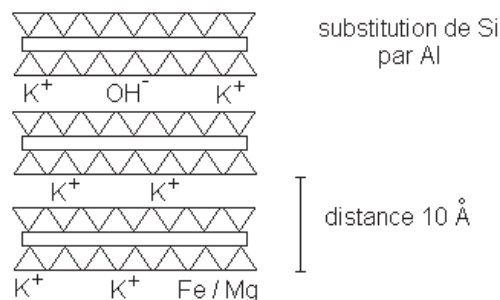


Figure 2.14. Structure de l'illite

## LES FEUILLETS DE TYPE 2/1/1 OU INTERSTRATIFIÉS

Cette famille regroupe les argiles dont les particules sont constituées d'un empilement vertical plus ou moins ordonné, de feuillets de nature différente. La diversité des feuillets phyllosilicatés et l'ordre de l'empilement permet un très grand nombre de combinaisons. Les minéraux composant la famille des interstratifiés sont donc extrêmement variés. Ils sont classés selon les feuillets les composant, leurs proportions et le degré d'ordre de l'empilement. Ces interstratifiés sont gonflants s'ils sont composés d'au moins une phase gonflante de type smectite.

## 2.3.2 PROPRIETES PHYSICO/CHIMIQUES DES MINERAUX ARGILEUX

Les propriétés chimiques des matériaux argileux sont définies selon l'échelle de l'investigation. En effet, plusieurs niveaux d'organisation peuvent être distingués : unités de base, couches, feuillets, particules, agrégats et matériaux argileux. L'eau et les ions peuvent être échangés à plusieurs niveaux par des processus physiques et chimiques.

L'organisation physique des matériaux argileux varie également suivant les espèces cristallines qui les composent, leur teneur en eau et la nature des cations composant la couche interfoliaire et favorisant le gonflement des minéraux argileux. L'ensemble de ces paramètres détermine les propriétés physiques des matériaux argileux aux différentes échelles.

## POROSITE, EAU ET GONFLEMENT DES MINERAUX ARGILEUX

Plusieurs types de porosité sont présents dans les roches argileuses suite à l'arrangement des feuillets, en structures plus complexes. Ceci conditionne l'état de l'eau présente dans ce matériau.

Les particules d'argiles formées de plusieurs feuillets superposés s'agrègent en particules puis en grains (appelés également agrégats). Cet arrangement en grains n'existe que si des substances organiques (acides fulviques, humiques) ou inorganiques (oxydes ou hydroxydes de fer et de manganèse) servent de « liant ».

A l'espace interfoliaire ou porosité interfoliaire, s'ajoute donc une porosité associée à l'espace entre les particules au sein d'un grain, la porosité interparticulaire. Ces grains s'agrègent à leur tour pour former des structures plus larges, appelées grumeaux avec une porosité intergranulaire correspondante, les pores variant de quelques microns à quelques centaines de microns. Les grumeaux constituent les éléments de la structure des sols, des latérites et des sédiments (figure 2.9).

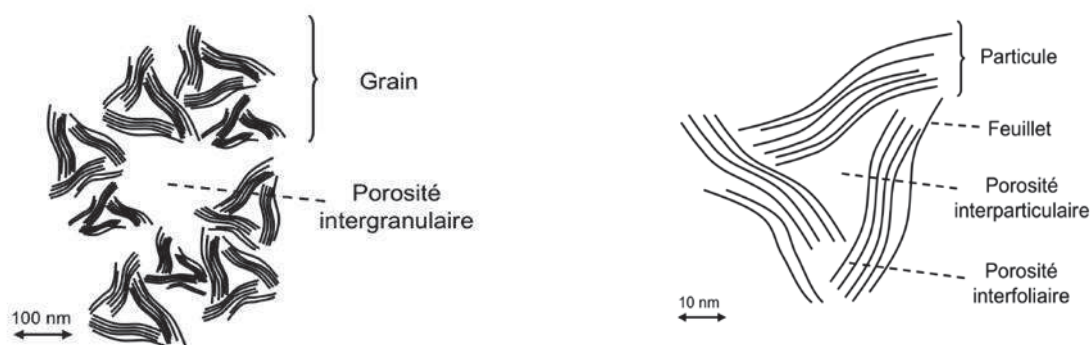


Figure 2.15. Schéma de la structure multi-échelle des argiles (DE MARSILY, 1981)

Les différentes **porosités** sont classées en fonction de leur taille. Sont distingués :

- l'espace interfoliaire ou nanoporosité (environ 1 nm) ;
- la microporosité associée à la porosité interparticulaire (2 à 10 nm) ;
- la mésoporosité associée aux porosités interparticulaires et intergranulaires (10 à 50 nm) ;
- la macroporosité associée à la porosité intergranulaire (supérieure à 50 nm).

L'eau joue un rôle majeur sur le comportement du matériau argileux et sur le transport par diffusion des molécules dissoutes dans le réseau de porosité. On distingue trois types principaux d'état de l'eau (figure 2.16) :

- l'eau libre se retrouve principalement dans la porosité intergranulaire et interparticulaire (loin des surfaces externes des particules) des matériaux argileux. Cette eau circule librement dans le milieu sous l'effet d'un gradient de charge hydraulique,
- l'eau adsorbée est organisée en une couche de molécules du fluide déposée sur la surface des grains. Cette couche peut contenir une seule épaisseur de molécule (adsorption moléculaire) ou plusieurs (adsorption multimoléculaire),
- l'eau contenue dans l'espace interfoliaire, qui n'existe que dans les argiles gonflantes.

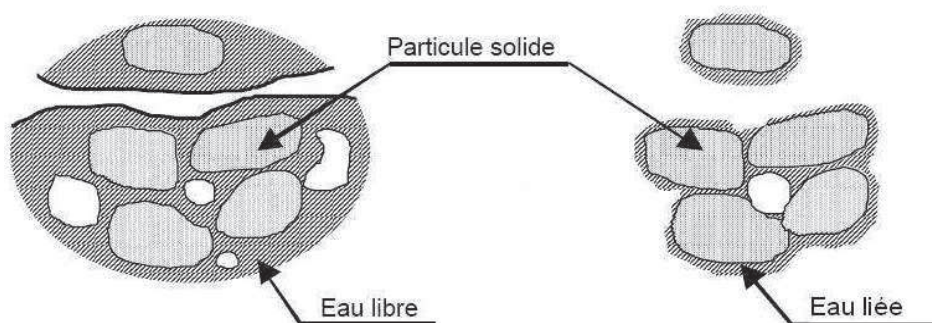


Figure 2.16. Eau libre, eau liée (DE MARSILY, 1981)

Dans le cas des argiles gonflantes, l'eau, après avoir pénétré dans l'espace interfoliaire, provoque l'écartement des feuillets. La liaison entre deux feuillets parallèles est alors assurée différemment. L'amplitude de gonflement dépend de l'état initial et des contraintes appliquées. Cette capacité est due principalement à l'hydratation des espaces interfoliaires et à la répulsion entre particules.

Le gonflement des espaces interfoliaires ne concerne que certains types de minéraux argileux. En effet, les minéraux de charges interfoliaires élevées ou neutres, tels que les illites ou les minéraux de type 2/1/1 et les minéraux de type 1/1 ont une capacité de sorption limitée aux seules surfaces externes et bordures des minéraux. Quelque soit la pression partielle d'eau dans l'environnement, la distance entre deux feuillets ne varie pas. Par opposition, les smectites et les vermiculites ont la capacité d'adsorber des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire. Ces molécules, dont le nombre croît avec la pression partielle de l'eau, s'organisent en couches ce qui augmente la distance entre les feuillets. L'état d'hydratation maximum des smectites dépend de la nature du cation qui sature les espaces interfoliaires. Il est très élevé pour  $\text{Na}^+$ , égal à trois couches pour  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$ , deux couches pour le potassium dans les montmorillonites et une seule dans les autres smectites.

#### LA SURFACE SPECIFIQUE

La surface spécifique d'une argile correspond à la somme des surfaces de tous les sites échangeables accessibles à un ion ou une molécule donnée. Ces sites sont présents sur les faces et les bordures des particules et dépendent des conditions locales de pH. La valeur maximale de la surface spécifique est égale à la somme des surfaces de toutes les faces de chacun des feuillets élémentaires. La mesure de surface spécifique est obtenue par mesure expérimentale.

#### LA CAPACITE D'ÉCHANGE CATIONIQUE

Les argiles ont la propriété de fixer de façon réversible des cations contenus dans les solutions environnantes. La quantité d'ions échangeables pour une argile donnée correspond au nombre de charges négatives susceptibles de fixer des cations de cette manière et est appelée capacité d'échange cationique (CEC). Elle se mesure en milli-équivalent pour 100 grammes d'argile (meq) ou centi-moles par kg d'argile (cmol/kg). L'échange d'ions peut avoir lieu entre ions de même valence ou de valence différente, à condition que les diamètres des deux ions soient comparables et seulement s'ils sont retenus par des liaisons faibles au niveau des surfaces internes et externes des cristaux.

La CEC externe dépend du nombre de sites de fixation sur les surfaces externes. Ces sites chargés négativement correspondent aux charges résultant des substitutions dans les octaèdres ou les tétraèdres des couches des faces externes et des liaisons interrompues de ces mêmes faces. On parle alors de sorption, détaillée ci après.

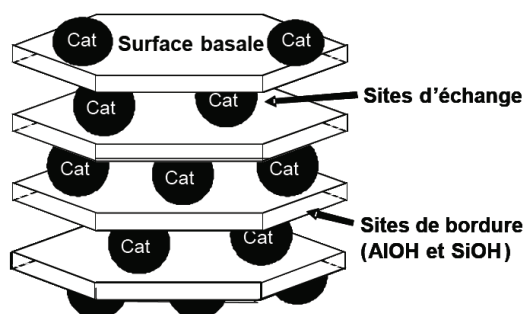


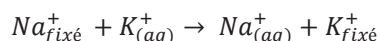
Figure 2.17. Sites d'adsorption et de complexation à la surface et en bordure des minéraux argileux (DE MARSILY, 1981)

En effet, la faible dimension des particules d'argile augmente la contribution des bordures à la surface totale. Ceci est spécifique aux argiles : par unité de volume, le nombre de liaisons entre un cation et un anion ou un groupe hydroxyle, interrompu est élevé. Ces sites d'interface, encore appelé site de bordure sont chargés électriquement. La neutralité de la bordure est obtenue par adsorption de cations provenant de la solution environnante. Ainsi, deux fonctions chimiques apparaissent : les groupes silanols, Si-OH et aluminols, Al-OH en bordure de feuillets (figure 2.17).

Selon le pH de la solution poreuse en contact avec les minéraux argileux, les sites de bordure sont susceptibles de perdre ou accepter des protons, ce qui confère une charge positive ou négative aux bords des feuillets. Ces sites peuvent également complexer les cations. La complexation des cations par les sites de bordure dépend du pH. A bas pH, les groupes aluminols fixent des protons  $H^+$  donnant des groupements de type  $Al^{(III)}-H_2O$  qui sont des sites acides de Lewis<sup>7</sup>, tandis qu'à pH plus élevé, la molécule d'eau est remplacée par un groupement hydroxyle.

La CEC interne reflète le déficit de charge des feuillets 2/1 dans le cas des smectites et vermiculites, dans l'espace interfoliaire. Elle dépend donc directement des charges permanentes des espèces argileuses. Cependant, dans le cas des argiles à haute charge structurale (illite), les cations sont liés par des liaisons fortes et donc de façon irréversible dans les zones interfoliaires.

Au cours de la réaction d'échange, les cations initialement présents dans l'espace interfoliaire sont remplacés par des cations provenant de la solution environnante, par diffusion. Ils sont ensuite relâchés dans la phase aqueuse. L'échange  $Na \rightarrow K$  peut s'écrire sous la forme d'une équation comme suit :



La constante d'équilibre de l'échange  $K_{eq}$  s'exprime à partir des activités des produits et des réactifs. L'échange cationique modifie donc la composition de l'argile entre un pôle purement sodique et un autre potassique.

La CEC varie avec les conditions de pH car les protons  $H^+$  entrent en compétition avec les cations pour se fixer sur les sites échangeables. Elle varie également avec le coefficient de sélectivité des cations. Les différentes méthodes expérimentales permettant la mesure de la CEC que sont la méthode à l'acétate d'ammonium et celle au chlorure de strontium sont standardisées à pH 7. La CEC totale correspond à la somme de la CEC interne et la CEC externe.

<sup>7</sup> Un acide de Lewis est une espèce chimique dont un des atomes possède une lacune électronique. Elle est susceptible d'accepter un doublet d'électrons, et donc de créer une liaison covalente avec une base de Lewis.

Les minéraux argileux sont nombreux. Cette variabilité est introduite par la composition chimique et l'arrangement physique des feuillets puis des particules. Leurs propriétés chimiques et physiques (échange cationique et sorption) sont importantes à prendre en compte dans l'étude des interactions entre matériaux métalliques et argileux.

### 2.3.3 LA MATIERE ORGANIQUE DES ROCHES ARGILEUSES

La matière organique (MO) désigne ici l'ensemble de la MO d'un écosystème naturel autre que les organismes vivants et les composés d'origine humaine. Elle est présente en très faible quantité dans les roches argileuses, principalement sous forme solide, appelée kérogène. La nature et la quantité de MO varient en fonction des différentes roches argileuses. Cependant, elle a fait l'objet de nombreuses études en contexte de stockage de déchets radioactifs en formation argileuse car sa réactivité peut être influencée par l'introduction de certains colis. En outre, elle constitue un substrat énergétique pour les bactéries.

#### 2.3.3.1 Généralités

La MO est un des constituants des roches sédimentaires, mais n'en représente généralement qu'une très faible proportion (quelques % massique (DURAND, 1980)). Elle provient des organismes vivants (végétaux, microorganismes, champignons, phytoplanctons) dont les constituants majeurs (lipides, glucides, protéines...) sont dégradés, décomposés et transformés par des phénomènes de biodégradation, d'oxydation ou de maturation thermique.

Les constituants de la MO ne sont pas toujours bien identifiés, trois fractions sont tout de même distinguées en fonction de leur solubilité (figure 2.18) :

- le **kérogène**, fraction insoluble dans les solvants, représente la majeure partie de la MO totale de la roche (95 % en moyenne) ;
- la **matière organique extractible (MOE)**, soluble dans des solvants organiques, encore appelé bitume ;
- la **matière organique dissoute (MOD)**, soluble dans l'eau, composée d'acides humiques, d'acides fulviques et de substances non humiques. Elle est donc présente dans l'eau porale des roches argileuses, au contraire des deux précédentes.

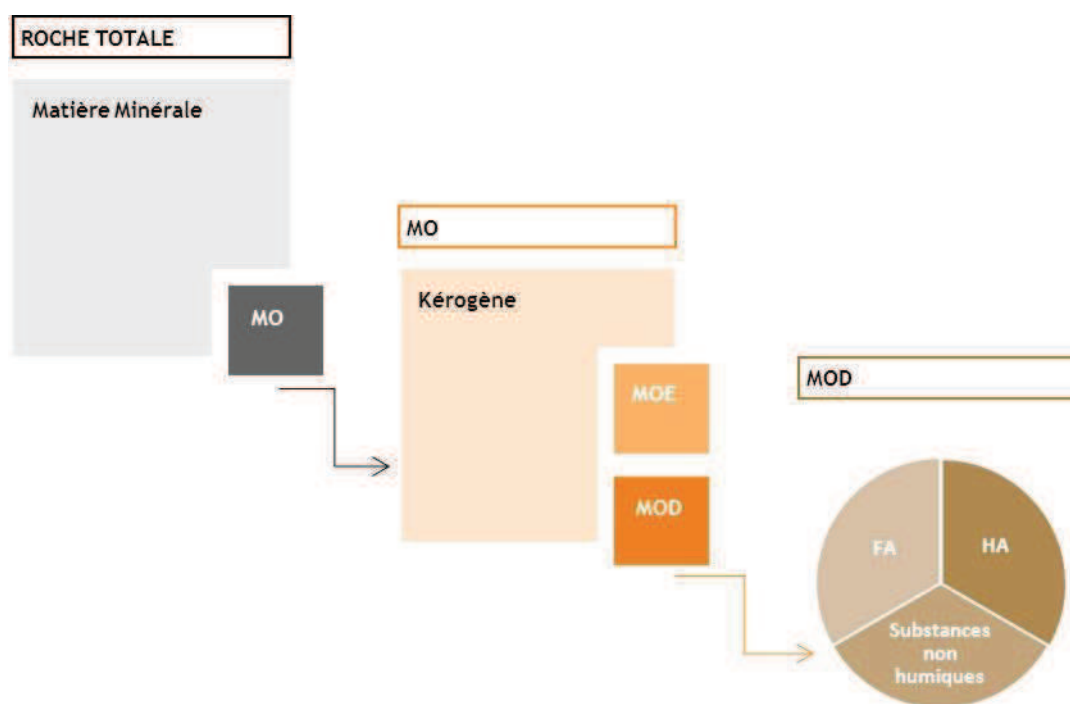


Figure 2.18. Fractionnement de la matière organique (MOE, matière organique extractible ; MOD, matière organique dissoute ; FA, acide fulvique ; HA, acide humique) d'après (TISSOT AND WELTE, 1980)

#### LE KEROGENE

Au cours de la sédimentation, la grande majorité de la MO produite est recyclée, notamment par dégradation bactérienne. Seulement, une faible quantité de cette MO échappe à la dégradation. La MO subit alors de nombreuses transformations, biologiques (consommation par les bactéries) et chimiques (condensation, perte de fonctions oxygénées...). Ces transformations conduisent à la formation d'un édifice macromoléculaire, insoluble dans aucun solvant, appelé kérogène (VANDENBROUCKE AND LARGEAU, 2007). Il est formé de molécules composant les organismes vivants d'origine végétale ou animale, liées par de nouvelles liaisons chimiques les unes aux autres et est constitué de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote et de soufre. La structure globale et la composition du kérogène varient en fonction de son degré de maturité et de la nature des organismes d'origine.

L'utilisation d'un diagramme dit de Van Krevelen (figure 2.19), déjà utilisé pour classer les charbons, a permis de distinguer trois types de kérogène :

- les kérogènes de type I, immatures où les longues chaînes hydrocarbonées sont importantes, issus d'une sédimentation en milieu lacustre ;
- les kérogènes de type II, où seulement quelques composés aromatiques sont présents et les chaînes aliphatiques des composés organiques sont plus courtes que ceux des composés issus des kérogènes de type I, issus d'une sédimentation en milieu marin ;
- les kérogènes de type III, très riches en composés aromatiques et en groupes fonctionnels oxygénés mais pauvres en composés aliphatiques, d'origine continentale.

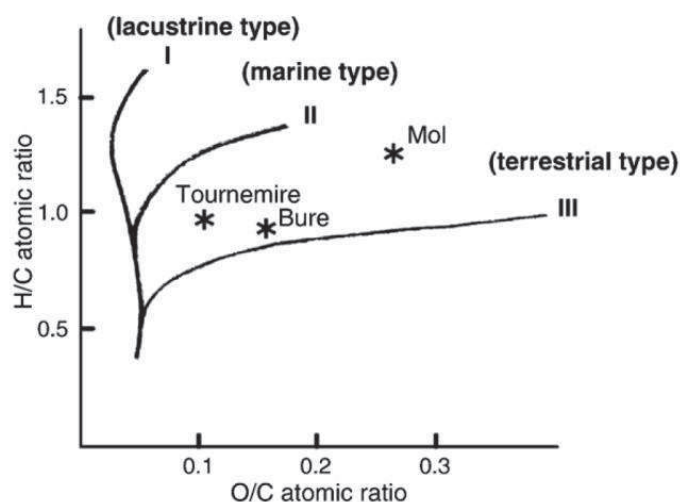


Figure 2.19. Diagramme de Van Krevelen (DENIAU ET AL., 2008)

#### LA MATIÈRE ORGANIQUE EXTRACTIBLE

La **matière organique extractible (MOE)** est principalement composée d'hydrocarbures (saturés, insaturés, cycliques, aromatiques), et de molécules polaires (résine, asphaltène).

#### LA MATIÈRE ORGANIQUE DISSOUE

La **matière organique dissoute (MOD)** peut également être divisée en plusieurs familles :

- les substances non humiques, de petites molécules de faible poids moléculaire ;
- les substances humiques.

Les **substances non humiques** sont constituées de petites molécules facilement biodégradables et provenant de la dégradation de constituants cellulaires d'origine animale ou végétale. Il s'agit de glucides, de protéines, d'acides aminés, d'acides gras.

Les **substances humiques** sont des mélanges complexes et chimiquement hétérogènes, composés de molécules réactives et résistantes, dépourvues d'un motif de base répétitif. L'hétérogénéité moléculaire de ces substances est à l'origine de leur stabilité. Les acides humiques et fulviques sont composés majoritairement de carbone, oxygène et hydrogène. Le soufre et l'azote sont présents en très faible proportion.

### 2.3.3.2 Localisation de la matière organique dans les roches argileuses

La localisation de la MO au sein des argiles est essentielle pour comprendre ensuite quelle est l'influence des différents paramètres liés au creusement du stockage.

Lors de l'étude de carotte de sédiments composés de kaolinite, quartz et illite, KEIL ET AL. (1994) ont mis en évidence une parfaite corrélation entre la teneur en carbone organique et la surface spécifique des argiles en fonction de la profondeur d'enfouissement. Ils concluent que la présence de MO organique est contrôlée par des phénomènes d'adsorption en surface des minéraux. Un modèle de fixation de la MO en surface des minéraux argileux, modèle dit de monocouche, a ainsi été défini. Par ailleurs, la matière organique contenue dans l'argilite du COX a fait l'objet d'une étude par Scanning Transmission X-Ray Microscopy (STXM). Ces travaux ont mis en évidence que la MO se situe sur les surfaces externes des particules d'argile (site de bordures) confirmant la sorption de la MO en surface des minéraux argileux (SCHÄFER ET AL., 2003).

Cinq mécanismes d'adsorption sont mis en avant pour expliquer les liaisons entre minéraux argileux et MO, résumé dans DROUIN (2007) :



- Les effets hydrophobiques, caractéristiques des molécules apolaires<sup>8</sup>, hydrophobes<sup>9</sup>. Ces molécules ont alors tendance à s'associer préférentiellement aux minéraux argileux. C'est le cas des alcanes, composés aux longues chaînes carbonées, hydrophobes ;
- Les interactions de type van der Waals, liaisons faibles mais nombreuses entre le composé organique et le minéraux dans le cas des environnements aux forces ioniques élevées ;
- L'échange de cations, fondé sur la substitution du cation organique par un nouveau cation de valence plus grande. Le déficit de charge ainsi créé permet l'adsorption en surface du minéral chargé négativement ;
- La formation de ponts cationiques : un cation fait le lien entre les composés organiques et les minéraux argileux ;
- L'échange de ligands, substitution d'un groupe hydroxyde d'une fonction carboxyle d'un composé par un groupe hydroxyle présent à la surface des minéraux argileux.

Aucun de ces mécanismes ne fait l'unanimité et ils restent à ce jour tous controversés. Il convient cependant de noter que dans chacun des mécanismes proposés, l'adsorption de la molécule organique se fait par liaisons faibles.

L'adsorption de la MO en surface des minéraux argileux dépend à la fois de la nature et des propriétés de la molécule organique, des minéraux argileux et des conditions du milieu :

- Les minéraux argileux n'ont pas tous la même capacité à fixer des composés organiques. SATTERBERG *ET AL.* (2003) définissent un coefficient de partage qui dépend de la capacité d'échange cationique et de la surface spécifique du minéral argileux. Ils démontrent qu'une argile de type montmorillonite (TOT) est capable de fixer plus de composés organiques qu'une kaolinite (TO) ;
- La nature de la MO a également une influence sur la MO préférentiellement fixée. Ainsi, les composés à longue chaîne carbonées, de haut poids moléculaire seront préférentiellement fixés de par leur caractère hydrophobe et le nombre de sites de fixation possibles (ARNARSON AND KEIL, 2000).

### 2.3.3.3 Evolution de la matière organique en conditions de stockage

En milieu naturel, la MO présente dans les roches argileuses évolue très lentement. La construction et l'exploitation du stockage géologique de déchets HA va induire des perturbations influençant l'environnement physico-chimique de la roche encaissante. Ces perturbations sont :

- **l'oxydation de la roche** au contact de l'air après creusement dans un milieu initialement réducteur ;
- **l'élévation de température** due à l'insertion des colis de déchets HA dans les alvéoles pendant le transitoire thermique. La température pourra en effet atteindre 90 °C à l'interface entre la roche encaissante et le chemisage (ANDRA, 2005) ;
- **des modifications chimiques** (pH, composition du fluide interstitiel) du milieu dues à l'introduction de nouveaux matériaux tels que les matériaux métalliques.

Ces facteurs influencent l'environnement physico-chimique de la roche encaissante et par conséquent le kérogène ainsi que la concentration et la nature de la MOD. L'influence de ces paramètres est détaillée ci-dessous.

#### 2.3.3.3.1 Effets de l'oxydation

Des études portant sur l'impact de l'air ambiant sur la minéralogie de la roche ont mis en évidence un profil d'altération d'ordre centimétrique à métrique, formé après l'oxydation de la roche dans l'EDZ (BONIN, 1998; OYAMA AND CHIGIRA, 2000). L'oxydation de la roche influence directement la MO présente. Les composés organiques de haut poids moléculaire sont les premiers impactés et transformés en molécules plus courtes. Ensuite, le kérogène, dans lequel de l'oxygène est incorporé, est également altéré (ELIE *ET AL.*, 2000). Une augmentation de la teneur des composés aromatiques est enfin notée, qui lors de l'oxydation peuvent être transformés en acide benzoïque (BLANCHART *ET AL.*,

<sup>8</sup> En fonction de la nature et de l'électroneutralité des atomes composant une molécule, des charges partielles peuvent apparaître. La répartition symétrique ou non de ces charges procure un caractère polaire ou non à cette molécule. La polarité d'une molécule influe sur ses propriétés chimiques, elle est en effet soluble dans un solvant polaire, comme l'eau au contraire des molécules apolaires.

<sup>9</sup> Une molécule hydrophobe est une molécule non soluble dans l'eau



2012). En effet, sous l'effet de l'oxydation il semble que la génération de nouveaux composés, plus solubles et plus réactifs soit possible (FAURE AND PEIFFERT, 2007). Certaines études mettent également en évidence une augmentation des composés aliphatiques de plus courtes chaînes, une augmentation des composés aux fonctions oxygénées est notée (fonctions carboxyles et hydroxyles) (ELIE ET AL., 2000; FAURE AND PEIFFERT, 2007). Enfin, le rôle de catalyseur des minéraux argileux dans les phénomènes d'oxydation de la MO a été mis en évidence dans différents travaux (FAURE AND LANDAIS, 2000; FAURE ET AL., 2003; BLANCHART ET AL., 2012).

#### 2.3.3.3.2 Effets de la température

Lors d'un stress thermique, le kérogène peut générer des composés liquides et gazeux dont la teneur et la composition dépendent du matériau initial, de la température et de la durée de la période thermique. Dans le cas d'un kérogène immature, du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et des composés polaires solubles contenant de l'oxygène (hydrocarbures aliphatiques et aromatiques) seront préférentiellement formés. Une plus faible production de composés organiques est observée dans le cas d'un kérogène d'une maturation élevée (DENIAU ET AL., 2008).

La température joue également sur le degré de solubilité des composés organiques. L'augmentation de température contribue aux interactions entre les minéraux argileux et les molécules organiques. Cependant, la réaction de sorption de la MO sur les minéraux argileux est une réaction exothermique, une augmentation de température est donc défavorable.

#### 2.3.3.3.3 Effets des modifications chimiques du milieu

Les valeurs de pH des eaux porales au voisinage de matériaux métalliques varient entre 9 et 13, ce qui peut influencer la nature et la teneur des composés organiques dissouts dans l'eau porale. ELIE ET AL. (2004) ont étudié l'influence de tels pH sur la MO de l'argilite du COX et observent la formation préférentielle d'acides carboxyliques. Ils démontrent également que la nature des composés extraits dépend du pH de la solution et de son caractère hydrophobe. Les composés aromatiques sont plus solubles à des pH proches de la neutralité, tandis que les acides carboxyliques à longues chaînes le sont à des pH plus élevés. Enfin, la protonation du groupe fonctionnel acide carboxylique, pour des gammes de pH faible, réduit la solubilité de la MOD car elle modifie sa conformation stérique (VANDENBROUCKE AND LARGEAU, 2007).

Une augmentation de pH tend généralement à augmenter le nombre de charges négatives sur les sites de sorption de minéraux argileux, mais également au niveau des groupements fonctionnels des molécules organiques. Ceci est à l'origine de la répulsion électrostatique entre eux favorisant la mise en solution de composés et leur sorption.

### 2.3.3.4 La matière organique de l'argilite de Tournemire

La matière organique solide représente moins de 1 % (massique) de l'argilite de Tournemire (BONIN, 1998; DENIAU ET AL., 2008) contre 1 à 5 % (massique) pour l'argile de Boom et 0,4 à 1,4 % (massique) pour l'argilite du COX. Le kérogène présente un fort niveau de maturité et a perdu la majeure partie des fonctions oxygène (DENIAU ET AL., 2008).

BEAUCAIRE ET AL. (2008) ont étudié la MOD de l'eau porale de plusieurs forages de l'argilite Toarcienne de Tournemire, les valeurs fluctuent autour de 15 mg.L<sup>-1</sup> et sont en accord avec le niveau élevé de maturité de la MO de la formation Toarcienne.

La matière organique (MO) solide contenue dans les roches argileuses, appelée kérogène, constitue seulement une très faible quantité de la roche totale (quelques % massique). La matière organique dissoute en équilibre avec celle-ci est par conséquent présente en quantité faible, surtout lorsque la maturité du kérogène augmente.

En condition de stockage, la présence d'oxygène, l'élévation de la température et l'élévation de pH de la solution dus à l'introduction de matériaux exogènes tels que les matériaux métalliques sont des paramètres à prendre en compte car ils influencent les conditions chimiques (composition chimique de l'eau porale, pH, force ionique) et par conséquent, la concentration et la nature de la MO extraite disponible pour les microorganismes.

## 2.4 REACTIVITE DES MATERIAUX ARGILEUX EN PRESENCE DE FER

La corrosion en milieu argileux est plus complexe que la corrosion aqueuse car elle est influencée par la chimie (pH, Eh, concentrations anioniques et cationiques...) de l'eau porale de la roche argileuse (argilite de site ou bentonite), sa capacité à évacuer les éléments produits, l'épaisseur de la couche de produits de corrosion qui peut influencer la diffusion des éléments. Dans ce cadre, des nombreuses études à la fois expérimentales et de simulation ont été menées afin de mieux comprendre l'ensemble des phénomènes mis en jeu.

Pour ce qui concerne les études expérimentales, il s'agit le plus souvent d'expérimentations en système fermé dans lesquelles les matériaux se trouvent sous forme de poudre et sont chauffés pour activer les cinétiques de réaction. Cependant, des études mettant en œuvre des expérimentations intégrées où les échantillons sont sous forme massives ont récemment été réalisées. Dans ce cas, les conditions expérimentales sont plus proches des conditions réelles (matériaux compacté ou sous forme intègre). Enfin, les expérimentations *in situ* et l'étude des analogues archéologiques permettent d'obtenir des informations sur les phases formées à plus long terme. Afin de caractériser au mieux la nature des réactions chimiques liées aux interactions fer/argile et les perturbations de chacun des deux matériaux, les produits secondaires néoformés sont caractérisés à différentes échelles par différentes techniques. Ces nouvelles informations peuvent être utilisées comme données de validation lors de modélisation de ces expérimentations par des modélisations couplées chimie/transport afin de comprendre au mieux les phénomènes physico-chimiques mis en jeu.

### 2.4.1 ETUDES EXPERIMENTALES DES INTERACTIONS FER/ARGILE

Pour l'étude des interactions fer/argile, différents matériaux représentatifs des matériaux métalliques et des matériaux argileux sont retrouvés :

- Le fer métal, représentatif des matériaux métalliques est fréquemment utilisé, sous forme pulvérulente ou sous forme massive, via des coupons ou des tiges. Des produits de corrosion tels que la magnétite ou l'hématite est également utilisés en remplacement du fer métal.
- Pour les matériaux argileux, l'emploi d'argiles purifiées (smectites, kaolinites...), de bentonites (MX80 et FoCa7) et d'argilites de sites (Tournemire et Callovo-Oxfordien) sont possibles. En effet, les argilites, composées de minéraux argileux et de minéraux accessoires sont des systèmes complexes. L'étude des interactions fer/phases argileuses purifiées ou bentonite permet de mieux discriminer et comprendre la réactivité des phases argileuse en réponse au panache de  $\text{Fe}^{(II)}$  provenant de la corrosion des matériaux métalliques.

Ces études ont pour but d'identifier et caractériser les réactions physico-chimiques susceptibles de se produire lors des interactions entre le fer métal et le milieu argileux. Il est également important dans ces essais de mettre en

évidence les paramètres qui contrôlent et influencent ces réactions (température, pH, conditions d'oxydoréduction). Concernant rapport fer/matrice, il n'est pas précisé pour toutes les études citées dans ce paragraphe et par conséquent, il est plus difficilement exploitable.

Le tableau 2.8 recense les principales observations réalisées lors d'expérimentations menées sur les interactions entre les matériaux métalliques et les matériaux argileux.

Tableau 2.8. Synthèse des expérimentations menées en laboratoire sur les interactions fer/argile

Nom	Type expérimentation	Matériaux initiaux	Conditions expérimentales	Technique de caractérisation	Résultats
(CHARPENTIER ET AL., 2006)	Système fermé	MX-80 pH = 12,35	3, 6, 9 mois 80, 150 et 300 °C	MEB-EDS, MET-EDS, DRX	Observation de vermiculites et smectites riches en fer, magnétite mais pas de saponite ni chlorite
(CARLSON ET AL., 2007)	Système intégré	MX-80 Tige d'acier carbone, coupons d'acier carbone et de fonte Eau porale synthétique	45 jours 30 et 50 °C 900 et 350 jours	CEC : méthode de la Cu_ethylenediamine MEB-EDS, MET, FTIR, spectroscopie Mossbauer, Raman	Formation de magnétite, hématite et goethite sur le coupon, seulement magnétite identifiée sur la tige Migration du fer dans la bentonite depuis l'interface, couleur verte de la bentonite, forte proportion de Fe <sup>(II)</sup> CEC plus faible que la CEC du matériau non perturbé Aucune phase argileuse riche en fer observée
(DE COMBARIEU ET AL., 2007)	Système fermé	Poudre de fer (S = 0,26 m <sup>2</sup> /g) COX (poudre, S = 36.6 m <sup>2</sup> /g) Eau déminéralisée	1 à 6 mois 80 et 300 °C Fe/A = 1 S/L = 1/1 et 4/10 Anoxique	MEB-EDS, BET, DRX, spectroscopie Mossbauer	Vitesse de corrosion 1,4 µm/an, 2 fois plus élevée que celle mesurée dans l'eau Formation de magnétite pas avant 3 mois
(GUILLAUME D. ET AL., 2004)	Système fermé	MX80 (poudre) Hématite et magnétite (quantité égale, poudre < 5 µm) pH = 7 solution contenant Na <sup>+</sup> et Ca <sup>2+</sup>	1 à 9 mois 80 et 300 °C Fe/A = 1/10 Fe/A = 0,1 S/L = 1/10 Anoxique	MEB EDS, MET,	Augmentation de la taille des particules oxydes 300 °C : formation de quartz feldspath et zéolite, transformation des smectites en saponites 80 °C : pas de transformations des phases smectitiques malgré une augmentation de la teneur en fer
(JEANNIN ET AL., 2010)	Système fermé	Silice, kaolinite, chlorite, montmorillonite Disque d'aciers Solution 0,5 mmol.L <sup>-1</sup> NaCl (pH 7) (électrodes avec dépôts)	2,5 heures et 20 heures 90 °C Oxique/Anoxique	µRaman	Influence des phases argileuses au contact sur les processus de corrosion : barrière plus ou moins poreuse, chimie particulière à l'interface Importance de la structure, interface parfaite ou non, limite la corrosion généralisée mais la présence de pores de taille élevée favorise la corrosion par piqûres Formation de rouilles vertes chlorées
(JEANNIN ET AL., 2011)	Système fermé	Silice, kaolinite, chlorite, montmorillonite Disque d'aciers Solution 0,1 mmol.L <sup>-1</sup> NaHCO <sub>3</sub> (pH 8,2) (électrodes avec dépôts)	2,5 heures et 20 heures 90 °C Oxique/Anoxique	µRaman	Couche minérale peut limiter la formation de la couche d'oxyde passivante et influe sur la nature de la couche passivante. Couche minérale adhérente : passivation

(LANTENOIS <i>ET AL.</i> , 2005)	Système fermé	Smectite naturelle, nontronite, smectite ferrière, beidellite, montmorillonite, saponite Poudre de fer (10 µm) Eau déminéralisée	45 jours 80 °C Fe/A = 1 S/L = 1/25 Oxique/Anoxique	CEC : méthode de la Cu_ethylenediamine µDRX, MET, IR	Smectites dioctaédriques à pH basique : déstabilisation et formation de phyllosilicates à 7 Å de type cronstedtite et odinite, réactivité variable en fonction de la phase argileuse initiale, mise en évidence de magnétite Smectites dioctaédriques à pH neutre basique : aucune réactivité Smectites trioctaédriques : aucune réactivité
(PERRONNET <i>ET AL.</i> , 2008)	Système fermé	FoCa7 Poudre de fer (10 µm) Eau naturelle Evian	45 jours 80 °C 1 < Fe/A < 1/3 S/L = 1/16,7 Anoxique	CEC : méthode de la Cu_ethylenediamine µDRX, Mossbauer spectroscopy, MET	Quantité de fer métal pour perturber les phases argileuses Formation d'oxydes de fer Diminution de la CEC avec l'augmentation de Fe/Al Kaolinite et smectite altérée, formation de phases SiAlFe évoluant en odinite et greenalite
MARTIN <i>ET AL.</i> , 2008)	Système intégré (Arcorr, 2004)	MX-80 Tige d'acier non allié Tige de fer métal	8 mois 90 °C	MEB-EDS, µRaman, XANES µXRD, µXRF,	Magnétite en couche interne, sidérite (Ca substituée) en couche externe Vitesse de corrosion estimée par gravimétrie 9,5 µm/an
(RIVARD <i>ET AL.</i> , 2013A)	Système fermé	Kaolinite (Kga-2) Poudre de fer 40 µm Solution chlorée	9 mois 90 °C Fe/A = 1/3 S/L = 1/15 Anoxique	µXRD, µXANES, STXM, EXAFS	Formation de serpentines, berthiérine semble être prédominante (10 à 20 % du matériau initial), formation de cronstedtite et greenalite dans un premier temps
(RIVARD <i>ET AL.</i> , 2013B)	Système fermé	Kaolinite (Kga-2) Poudre de fer 40 µm Solution chlorée	1, 3, 9 mois 90 °C Fe/A = 1/3 S/L = 1/15 Anoxique/oxique	MEB, MET, XRD, FTIR	En anoxie : dissolution de la kaolinite, formation de phases riches en fer de type serpentine, berthiérine Formation de magnétite Passage en oxydant : berthiérine non stable, formation d'oxydes et hydroxydes de fer, recristallisation de kaolinite
(WILSON <i>ET AL.</i> , 2006A)	Système intégré	Bentonite Knupia-F, avec ajout de calcite Magnétite ou fer (poudre < 5 µm) Solution de NaCl (36 mM) 2 pH testé 9,73 et 4,15 Bentonite Knupia-F Magnétite ou fer (poudre < 5 µm) Solution de FeCl <sub>2</sub> (18 ou 4,5 mM) pH 4,15	1, 3, 9 mois 250 °C Anoxique 3 mois 80, 150 et 250 °C Anoxique	DRX, MET	Altération de la smectite augmente avec la quantité de fer Pas d'impact du pH Importance des minéraux secondaires : calcite, échange Ca au niveau des interfoliaires Formation de magnétite et de phases argileuse ferrière saponite et serpentines Zéolithe identifiée
(DE COMBARIEU <i>ET AL.</i> , 2011)	Système intégré (Diffusion)	Feuille de 10 µm d'épaisseur de fer Verre COX intègre	8 mois 90 °C Eau déminéralisée	MEB-EDS, DRX	Vitesse de corrosion moyenne 15 à 30 µm/an Fin liserés de magnétite, phase transitoire greenalite et chlorite ferrière

(DAUZERES <i>ET AL.</i> , 2013)	Expérimentation <i>in situ</i>	Disque d'acier Argilite de Tournemire, recompactée (forte porosité, condition de saturation mal connue)	6 ans	MEB-EDS, $\mu$ Raman, autoradiographie, tomographie aux rayons X, ATG/ATC, DRX	Biofilm identifié, enrichissement en soufre à l'interface Migration de fer dans l'argilite Néof ormation de calcite
(GAUDIN <i>ET AL.</i> , 2009)	Expérimentation <i>in situ</i>	Disque d'acier Argilite de Tournemire, recompactée (forte porosité, conditions de saturation mal connues)	10 ans	MEB-EDS, $\mu$ Raman, DRX	Auréoles de couleur rouge dans l'argile Goethite lépidocrocite et gypse identifiées : conditions oxydantes Corrosion par piquûre Formation de magnétite non stable qui se transforme en goethite, lépidocrocite, libération de protons, dissolution de la calcite, de l'I/S, formation de vermiculite
(MARTIN <i>ET AL.</i> , 2008)	Système intégré (Arcorr 2004)	Tige d'acier non allié Tige de fer métal MX-80	8 mois 90 °C 50 bars	$\mu$ XRD, $\mu$ XRF, $\mu$ Raman, MEB-EDS	Mesures électrochimiques Magnétite en couche interne, sidérite (Ca-substituée) en couche externe Couche intermédiaire composée de Si, O, Fe, Na Vitesse moyenne corrosion : 9,5 $\mu$ m/an
(SCHLEGEL <i>ET AL.</i> , 2008)	Système intégré	Tige de fer métal Argilite de Bure	8 mois 90 °C 50 bars	$\mu$ XRD, $\mu$ XRF, $\mu$ Raman, MEB-EDS	Faciès analogues à ceux retrouvés sur les analogues archéologiques : zone PC : magnétite + Fe-phyllsilicates formés à partir de la magnétite ? (Fer présent sous deux états d'oxydation) (saponite, nontronite, minnesotaite .. ?) Argilite transformée : sidérite (Ca substituée), déplétion en Al et K Dissolution calcite et matrice argileuse supposée Importance des conditions de transport pour la migration des éléments Goethite et maghémite identifiées : préparation de l'échantillon
(SCHLEGEL <i>ET AL.</i> , 2010)	Système intégré	Barreau de fer COX (corrosion anodique activée)	4 mois 90 °C 50 bars	Tomographie aux rayons X, MEB-EDS, $\mu$ XRD, $\mu$ Raman	Zonage identique à ceux des analogues archéologiques observés Mise en évidence de fractures : migration du fer Chukanovite et sidérite observées

L'étude des interactions entre le fer et les matériaux argileux met en évidence une déstabilisation partielle mais systématique des phases argileuses initiales et la formation de minéraux secondaires, cristallisés ou non. La nature de ces minéraux néoformés dépend des conditions expérimentales, à savoir la température et la composition chimique de la solution au contact. Cependant, dans ces études, très peu d'informations concernant les faciès de corrosion sont fournies.

Pour ce qui concerne les produits de corrosion, la magnétite est le produit secondaire principalement observé (CHARPENTIER *ET AL.*, 2001; LANTENOIS *ET AL.*, 2005; CARLSON *ET AL.*, 2007; DE COMBARIEU *ET AL.*, 2007; MARTIN *ET AL.*, 2008; SCHLEGEL *ET AL.*, 2008; SCHLEGEL *ET AL.*, 2010). Des carbonates de fer sont parfois observés : la sidérite dans laquelle du calcium peut être substitué au fer (MARTIN *ET AL.*, 2008; SCHLEGEL *ET AL.*, 2008; SCHLEGEL *ET AL.*, 2010) et la chukanovite (SCHLEGEL *ET AL.*, 2010). L'épaisseur de la couche de PC observé en présence de phases argileuse est généralement plus fine que lors de l'étude de la corrosion aqueuse. Le fer migre généralement dans la bentonite ou la matrice argileuse et peut également y être sorbé, une quantité plus faible de fer est alors disponible pour former la couche passivante, qui est alors moins épaisse. Les vitesses de corrosion rencontrées dans ces systèmes sont alors plus élevées que dans l'eau (DE COMBARIEU *ET AL.*, 2007). La nature de l'interface et la microstructure de la couche argileuse a également une importance sur le type de corrosion rencontrée. La formation du film semble être plus compliquée dans le cas d'une interface compacte (CARLSON *ET AL.*, 2007; JEANNIN *ET AL.*, 2011). Des phénomènes de corrosion localisée sont mis en évidence au niveau des pores de la couche minérale déposée (bentonite ou silice) (JEANNIN *ET AL.*, 2010).

L'ensemble des études menées jusqu'alors et portant sur les interactions fer/bentonite ou fer/argilite purifiées mettent en évidence une réactivité importante des smectites et leur altération. Il semble que les smectites dioctaédriques soient préférentiellement altérées, au contraire des smectites trioctaédriques (LANTENOIS *ET AL.*, 2005).

Pour ce qui concerne les transformations des phases argileuses pour des températures variant autour de 80 °C, en présence de smectites, des phases **gels SiAlFe**, non cristallisées sont souvent mises en évidence. Ces gels peuvent cristalliser pour former des phases riches en fer, de la famille **des serpentines** de type berthiérine (phase à 7 Å) (LANTENOIS *ET AL.*, 2005; PERRONNET *ET AL.*, 2008; RIVARD *ET AL.*, 2013A; RIVARD *ET AL.*, 2013B). La cronstedtite et la greenalite semblent être des précurseurs de la formation de berthiérine. Le rapport  $\text{Fe}^{(II)}/\text{Fe}^{(III)}$  varie pour chacune de ces phases, la cronstedtite et la greenalite sont des composés mixtes  $\text{Fe}^{(II)}$  et  $\text{Fe}^{(III)}$ , la berthiérine est dominée par le  $\text{Fe}^{(II)}$  et l'odinite est dominée par le  $\text{Fe}^{(III)}$ . Les teneurs significatives en  $\text{Fe}^{(II)}$  de ces phases traduisent un environnement réducteur lors de leur formation. D'autres études mettent en évidence la formation de phases à 14 Å (GUILLAUME D. *ET AL.*, 2004).

Par ailleurs, il semble que la **température** soit déterminante dans les cinétiques des réactions et influe sur l'avancement de la réaction. Un mûrissement plus important des gels SiAlFe est ainsi mis en évidence lors de l'augmentation de la température (150 °C) (temps d'expérimentation identique) ainsi qu'une cristallisation plus grande des phases pour des temps d'expérimentations identiques, lors de l'étude d'interactions entre fer/FoCa7 (PERRONNET *ET AL.*, 2008). La température influe également dans les mécanismes réactionnels de transformation des phases argileuses (LANTENOIS, 2003; GUILLAUME D. *ET AL.*, 2004; LANTENOIS *ET AL.*, 2005). Les phases observées à 300 °C sont généralement des chlorites riches en fer. La présence de zéolite est également notée.

Enfin, le **pH** est également un paramètre important. L'altération des smectites dioctaédriques est en effet dépendante du pH. A pH basique, la formation d'une phase gel provenant de la déstabilisation de la smectite et de la magnétite est observée, tandis qu'à pH acide, l'argile n'est pas altérée. Un mécanisme de déstabilisation des smectites riches en  $\text{Fe}^{(III)}$ , avec la formation concomitante d'une phase gel, est proposé à pH basique (LANTENOIS, 2003). Ce mécanisme impliquant les protons structuraux des smectites riches en fer peut être décomposé en trois étapes (figure 2.20) :

- a) Départ du proton lié à un  $\text{Fe}^{(III)}$ , transfert d'un électron de l'oxygène vers le  $\text{Fe}^{(III)}$  provoquant sa réduction en  $\text{Fe}^{(II)}$  ;
- b) Rééquilibrage des charges par déplacement des ions  $\text{Fe}^{(II)}$  dans la couche octaédrique pour former des zones trioctaédriques ;

- c) Les zones composées de plusieurs lacunes adjacentes, fortement déficitaires en charges, sont des zones de ruptures préférentielles de la couche octaédrique. La smectite se déstructure et se transforme en gel à partir duquel pourront se former ensuite des phases à 7 Å.

Le même type de mécanisme est envisagé pour les smectites pauvres en  $\text{Fe}^{(III)}$  (figure 2.20).

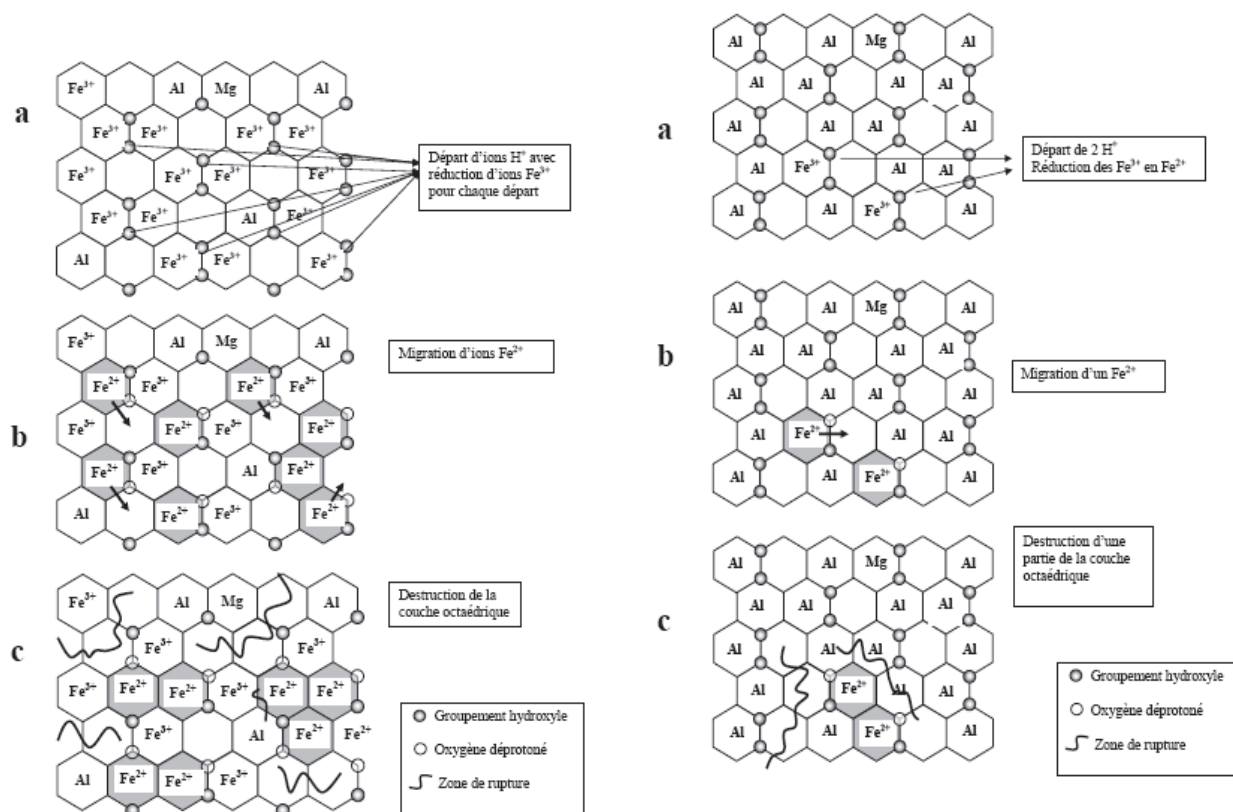


Figure 2.20. Proposition de mécanisme de déstabilisation des smectites riches en  $\text{Fe}^{(III)}$ , à gauche, et pauvres en  $\text{Fe}^{(III)}$ , à droite, à pH basique en présence de fer (Lantenois, 2003)

Ce type de mécanisme repose sur quatre critères :

- la présence de  $\text{Fe}^{(III)}$  en position octaédrique ;
- une structure dioctaédrique ;
- l'ouverture de l'espace interfoliaire ;
- aucune réactivité du  $\text{Fe}^{(III)}$  en position trioctaédrique.

Les interactions fer/argile sont également étudiées via des **systèmes intégrés** plus représentatifs des systèmes réels. L'influence du transport des éléments dans les matériaux peut alors être évaluée, tout comme l'extension des perturbations. Lors de ce type d'expérimentations, le même type d'interface est mis en évidence que lors de la caractérisation des analogues archéologiques (figure 2.21) (CARLSON ET AL., 2007; SCHLEGEL ET AL., 2008; SCHLEGEL ET AL., 2010) :

- une première zone où le fer métal est intact ;
- une zone de produits denses de corrosion qui peut être décomposée en deux zones : une zone interne où la magnétite prédomine au contact du métal et une zone externe où prédominent des phases mal cristallisées, riches en fer et silice. La magnétite a été identifiée en zone externe de produits de corrosion, ce qui suppose que les phases gels  $\text{SiAlFe}$  se forment par dissolution/précipitation ;
- une zone d'altération de la matrice argileuse : la migration de  $\text{Fe}^{(III)}$  dans la matrice argileuse est confirmée par la présence de sidérite ;
- une dernière zone où l'argile est préservée.



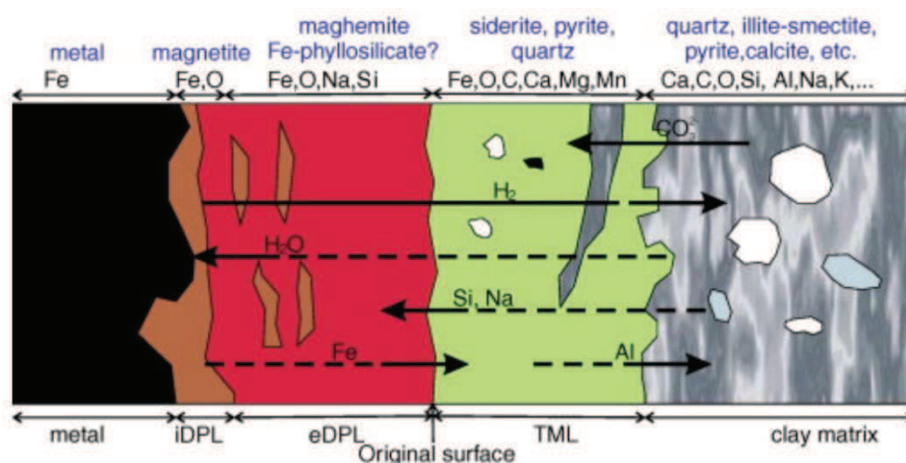


Figure 2.21. Bilan des transferts des éléments à l'interface fer/argilite du COX (SCHLEGEL ET AL., 2008).

La mise en évidence de goéthite (minéral se formant généralement en conditions oxydantes) lors des caractérisations est expliquée soit par la présence d'oxygène résiduel en début d'expérimentation, soit par l'oxydation de certaines phases lors du polissage et du stockage des échantillons.

Pour ce qui concerne l'argilite de Tournemire, PERRONET (2004) étudie les interactions entre cette argilite et du fer sous forme de poudre. Aucune évidence de réactivité des phases argileuses n'est mise en évidence. L'auteur attribue cette observation au fait que l'argilite de Tournemire ne contient que très peu de smectite. L'étude menée en conditions oxydantes sur des échantillons d'aciers placés dans des forages sur le site expérimental de Tournemire pendant 6 ans révèle que les interactions se sont probablement déroulées en conditions oxydantes (goéthite et lépidocrite identifiées) (GAUDIN ET AL., 2009).

L'ensemble des études menées jusqu'à présent en système intégré ont été réalisées avec des matériaux aux propriétés hydrauliques homogènes et des interfaces parfaites. Cependant, en conditions de stockage les interfaces entre les différents matériaux introduits seront très probablement imparfaites et pourraient favoriser les transferts au même titre que les fractures de l'EDZ. Ceci pourrait induire une propagation hétérogène et étendue des perturbations de l'argilite par le fer relâché par la corrosion et doit donc être pris en compte dans les études.

Enfin, l'influence de BSR sur la corrosion de matériaux métalliques a été étudiée dans des expérimentations en systèmes intégrés où un coupon d'acier au carbone est placé entre deux échantillons d'argilite du COX (EL HAJJ ET AL., 2010). La survie des BSR est démontrée après 400 jours d'expérimentation. Leur activité est mise en évidence par une forte diminution de la concentration en sulfates et l'observation de mackinawite, cette phase n'étant pas identifiée dans le témoin abiotique. La vitesse de corrosion est doublée en présence de bactéries : 27  $\mu\text{m}/\text{an}$  contre 11  $\mu\text{m}/\text{an}$ . Aucune donnée n'est fournie quant à la transformation des phases argileuses. Ceci démontre le manque de données sur les processus réactionnels aux interfaces fer/argile en présence de bactéries.

L'étude des interactions fer/argile met en évidence une très forte réactivité des smectites et des smectites dioctaédriques ainsi que l'oxydation du fer. Cette réactivité est dépendante du pH et de la température. Il est à noter que le temps de l'expérimentation est un élément clé de cette réactivité, l'ensemble des réactions étant contrôlé cinétiquement. Un enrichissement en fer est observé dans la matrice argileuse, cet enrichissement diminuant lorsque l'on s'éloigne de l'interface. Ceci est interprété comme de la sorption du fer sur les minéraux argileux ou une néoformation de phases riches en fer. Les gels non cristallisés de composition SiAlFe sont en effet fréquemment observés. Des phases de la famille des serpentines sont identifiées, pour des températures expérimentales variant autour de 80 °C ainsi que des smectites à 14 Å.

Pour ce qui concerne les produits de corrosion, la magnétite est l'oxyde le plus fréquemment rencontré. Il semble que la formation d'un film passivant soit contrainte par l'espace disponible à l'interface et la quantité de fer disponible. Des carbonates de fer sont également mis en évidence lors de l'étude des interactions entre le fer métal et des argilites de site.

Enfin, l'influence des activités bactériennes est très peu prise en compte sur les phénomènes de corrosion en milieu argileux alors que leur survie en milieu argileux est démontrée.

On notera également l'importance de la protection de l'échantillon lors des étapes de préparation et d'observation afin de ne pas réintroduire de perturbations minéralogiques, en particulier liées à une oxydation.

## 2.4.2 MODELISATION DES INTERACTIONS FER/ARGILE A LONG TERME

Afin d'avoir une vision d'ensemble sur la réactivité fer/argile en conditions de stockage à des échelles de temps inaccessibles à l'expérimentateur, des **simulations** via des codes couplés chimie-transport sont réalisées. Les modèles prennent en compte la corrosion des matériaux métalliques et notamment du surconteneur, l'évolution à long terme de l'eau porale de l'argile et les interactions entre les produits de corrosion et l'argilite. Ces modèles s'appuient sur et sont validés par des résultats expérimentaux.

*Tableau 2.9. Synthèse des modélisations menées sur les interactions fer/argile.*

Auteur	Code, base de données, conditions initiales	Résultats
(BILDSTEIN ET AL., 2006)	CRUNCH, EQ3/6 50 °C, 10000 ans COX/MX80/acier et COX/acier Vitesse de corrosion = 4,3 µm/an Minéraux I et II : cinétique	Fort pH à l'interface avec l'acier (10-11) fermeture de porosité dans la zone de PC, ouverture de la porosité dans la zone argilite transformée Précipitation de magnétite, de phases de la famille des serpentines
(SAVAGE ET AL., 2010)	QPAC-EBS, EQ3/6 25 °C, 10000 ans Fer/MX80 Surface spécifique des minéraux II variable au cours du temps ou non Minéraux I et II cinétique Vitesse de corrosion 2 µm/an	Surface spécifique constante : pH 10,4 à l'interface avec l'acier, dissolution de la montmorillonite, précipitation de magnétite et de serpentines (berthiérine) Après 10000 ans, la sidérite remplace la berthiérine Surface spécifique variable : magnétite est observée mais de façon transitoire Magnétite → cronstedtite → berthiérine → chlorite Basé sur (CARLSON ET AL., 2007)

(MARTY <i>ET AL.</i> , 2010)	KIRMAT, base de données KIRMAT COX/MX80/acier 100 °C, 100000 ans Vitesse de corrosion variable 5 à 0,2 $\mu\text{m}/\text{an}$ Minéraux I et II : cinétique	Perturbation de la bentonite par l'eau porale du COX : dissolution de la smectite Perturbation de la bentonite à l'interface avec le fer : précipitation de saponite vermiculite et illite Précipitation de magnétite principalement et sidérite Rapide augmentation du pH à l'interface avec l'acier (11,5) Fermeture de la porosité dans les zones transformées
(PEÑA <i>ET AL.</i> , 2008)	PHREEQC, IlnI 25 °C Bentonite/acier Vitesse de corrosion Minéraux I et II : cinétique Echange	Diminution vitesse de corrosion initiale en parallèle de la diminution du coefficient de diffusion (eau, $\text{Fe}^{2+}$ ) Faible diffusion des éléments dans la couche de PC, en particulier par la formation de magnétite
(SAMPER <i>ET AL.</i> , 2008)	PHREEQC 25 °C Vitesse de corrosion constante Minéraux I et II : cinétique Porosité constante Modèle d'échange et de sorption	Quantité de fer sorbé > quantité de fer échangé Effet retard sur augmentation du pH grâce aux sites de complexation Précipitation de magnétite, fermeture de porosité de la bentonite
(LU <i>ET AL.</i> , 2011)	CORE <sup>2D</sup> V4, EQ3/6, 25 °C, Acier/bentonite/granite Vitesse de corrosion : 0,1 $\mu\text{m}/\text{an}$ Minéraux I et II : cinétique Echange et sorption (3 sites)	Importance des sites d'échanges Compétition fer sorbé/précipitation magnétite
(DE COMBARIEU <i>ET AL.</i> , 2007)	CHESS, CTDP, 25 °C, 200 jours Vitesse de corrosion constante Thermodynamique puis cinétique	Thermo : Formation de magnétite, Eh, pH en accord avec les expérimentations mais volume de phases secondaire ne sont respectés Cinétique : Eh, pH en accord avec les expérimentations, dissolution quartz, dolomite, illite et montmorillonite, calcite et pyrite sont stables, formation de phases riches en fer de la famille des serpentines et magnétite Pas de forte variation de pH
(WILSON <i>ET AL.</i> , 2006b)	SUPCRT92, EQ3/6, 25, 80 et 250 °C, Thermodynamique Modèle d'échange et de sorption	Diagramme de phases 80°C, équilibre avec la magnétite, phases riches en fer de type saponites stables Si Eh plus que haut que celui de la formation de la magnétite, serpentines favorisées

La magnétite apparaît comme le produit de corrosion majoritaire. Cette phase est également identifiée comme précurseur des phases de la famille des serpentines, produites suite à la dissolution des smectites. Des phases de type saponite sont également mises en évidence. Une augmentation du pH à l'interface bentonite/acier est également notée (BILDSTEIN *ET AL.*, 2006; SAMPER *ET AL.*, 2008; SAVAGE *ET AL.*, 2010).

Pour ce qui concerne la porosité, sa fermeture est observée directement au contact de l'acier ou du fer. Au contraire, une ouverture de la porosité est observée dans la zone d'argile perturbée (BILDSTEIN *ET AL.*, 2006; MARTY *ET AL.*, 2010).

La prise en compte des phénomènes d'échange d'ions et de sorption du fer semble important pour simuler l'étendue des perturbations en fer dans les phases argileuses (PEÑA *ET AL.*, 2008; SAMPER *ET AL.*, 2008; LU *ET AL.*, 2011). Le contrôle cinétique est également important pour simuler les bonnes proportions de minéraux secondaires ayant précipité (WILSON *ET AL.*, 2006b; DE COMBARIEU *ET AL.*, 2007; LU *ET AL.*, 2011). Les simulations à l'équilibre thermodynamique ne permettent pas en effet de rendre compte totalement du bon assemblage minéralogique observé expérimentalement. Cependant, certains paramètres comme les valeurs des constantes cinétiques de minéraux et leurs surfaces réactives restent incertains.

Lors de la modélisation des interactions fer/argile, la magnétite est le principal produit de corrosion formé, une fermeture de la porosité de la matrice argileuse est également mise en évidence. Les processus d'échange d'ions et de sorption sont pris en compte dans certains modèles.

Enfin, une bonne connaissance des constantes d'équilibre, de cinétique, de réactions d'échange et de sorption est primordiale pour assurer la représentativité des modèles, les simulations à l'équilibre thermodynamiques n'étant pas toujours réalistes.

## 2.5 CHOIX EXPERIMENTAUX

Afin d'étudier les interactions fer/argile, différentes approches ont été menées permettant ainsi une relative maîtrise des paramètres expérimentaux :

- Des études en laboratoire où les résultats obtenus sont rapides à l'échelle de temps de l'expérimentateur. Ceux-ci posent toutefois la question de la représentativité des conditions vis-à-vis de celles qui peuvent prévaloir dans le stockage sur le long terme. Deux types d'expérimentation peuvent être distingués : les expérimentations en système intégré où les matériaux sont sous forme massive, et les expérimentations en système fermé (batch) où les matériaux sont sous forme pulvérulente.
- Des études *in situ*, dans lesquelles l'état initial est bien souvent relativement difficile à caractériser mais qui présentent l'avantage d'être plus représentatives des conditions de stockage.

Dans cette étude, le choix s'est porté sur des **expérimentations en systèmes intégrés** en cellules de percolation afin d'étudier et de représenter les interactions entre matériaux métalliques et argileux au sein du stockage à une échelle spatiale réduite, dans un temps accessible à l'expérimentateur. Le dispositif utilisé dans le cadre de ces travaux a déjà été décrit au cours de l'étude d'interactions entre les matériaux cimentaire et argileux d'une part et entre le verre, les matériaux métalliques et les matériaux argileux, d'autre part (DAUZERES *ET AL.*, 2010; BURGER *ET AL.*, 2013). Le dispositif est utilisé ici en percolation : une eau de composition connue circule à un débit souhaité le plus faible possible, au travers des matériaux choisis qui sont confinés mécaniquement (environ 40 bars, pression due au poids de roche sus-jacente).

Les expérimentations ont été réalisées à 60 °C, conditions de température attendues au niveau des colis de déchets HA, après la phase de transitoire oxydant dans le stockage et la re-saturation de la roche.

Le matériau argileux retenu pour ces travaux est l'**argilite de Tournemire** provenant de la station expérimentale de l'IRSN. Cette argilite toarcienne présente des propriétés analogues à celles du COX étudié par l'Andra (CHARPENTIER *ET AL.*, 2001). L'utilisation d'une carotte d'argilite compacte et non broyée puis re-compactée garantit une bonne représentativité de la réactivité de l'argilite de site. La carotte est fissurée artificiellement en deux demi-carottes afin de simuler une hétérogénéité représentative des fissures de l'EDZ. L'eau percolante est de composition connue et représentative de l'eau porale de l'argilite du Toarcien.

Dans les expérimentations, les matériaux métalliques sont représentés par du **fer métal** sous deux formes : la première, **pulvérulente** et la seconde, **massive**. La forme pulvérulente permet par sa grande surface spécifique d'augmenter et ainsi d'observer des perturbations significatives aux échelles de temps accessibles à l'expérimentateur. L'utilisation de fer massif (introduction d'un barreau de fer métal dans une des deux demi carotte d'argilite) permet de simuler une interface entre matériaux métalliques et argileux comparable à celle du stockage.

Les **bactéries sulfato-réductrices** (BSR) et **ferri-réductrices** (BFR) apparaissent comme particulièrement problématiques pour la corrosion des composants métalliques. Deux souches bactériennes, ne provenant pas de sites

argileux à proprement parler, ont été sélectionnées pour leurs métabolismes représentatifs de ceux qui pourraient être rencontrés au sein d'un stockage, mais aussi de façon adaptée aux conditions expérimentales choisies (température de 60°C et pression de 40 bars). Ce sont des bactéries modèles BSR et BFR :

- anaérobies, capables de se développer sans oxygène, caractéristique principale de la fin du transitoire d'oxydoréduction,
- thermophiles, capable de survivre à des températures élevées (60 à 80 °C),
- hydrogénotrophes, capables d'utiliser l'hydrogène produit par la corrosion des enveloppes métalliques dans les expérimentations.

Afin d'étudier leur influence sur les processus mis en jeu, ces deux souches ont été introduites dans une cellule de percolation appelée **biotique**, un second dispositif sans bactéries constituant un témoin **abiotique**.

La description détaillée de ces dispositifs expérimentaux est donnée au chapitre suivant (chapitre 3).

# Chapitre 3 - MATERIAUX, DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX, METHODES ET DEMARCHES ANALYTIQUES ET NUMERIQUES

---

<b>3.1</b>	<b>Matériaux, solutions et souches bactériennes</b>	<b>65</b>
3.1.1	<i>L'argilite de Tournemire</i>	65
3.1.2	<i>Le fer</i>	67
3.1.3	<i>L'eau porale</i>	67
3.1.4	<i>L'eau synthétique</i>	68
3.1.5	<i>Les souches bactériennes sélectionnées</i>	70
<b>3.2</b>	<b>Dispositifs expérimentaux</b>	<b>72</b>
3.2.1	<i>Expérimentations en système fermé</i>	72
3.2.1.1	Expérimentations en système fermé sans bactéries	72
3.2.1.2	Expérimentations en système fermé avec bactéries	74
3.2.2	<i>Expérimentations intégrées</i>	76
<b>3.3</b>	<b>Protocoles et outils analytiques</b>	<b>79</b>
3.3.1	<i>Les analyses en solution</i>	79
3.3.2	<i>Les analyses des phases gazeuses</i>	80
3.3.3	<i>Les observations et analyses des phases solides</i>	80
3.3.3.1	Préparation des échantillons	80
3.3.3.2	Détails des techniques d'observation et d'analyse des phases solides	82
<b>3.4</b>	<b>Outils numériques</b>	<b>86</b>
3.4.1	<i>Objectifs et démarche</i>	86
3.4.2	<i>Les codes CHESS et HYTEC, approche fondamentale</i>	87
3.4.2.1	Le code géochimique CHESS	87
3.4.2.2	Le code couplé chimie/transport HYTEC	89
3.4.3	<i>Données de modélisation</i>	89
3.4.3.1	Données thermodynamiques	90
3.4.3.2	Données cinétiques	93
3.4.3.3	Constantes d'échange cationique et de complexation de surface	94



Les conclusions de l'étude bibliographique détaillée au chapitre précédent montrent que plusieurs approches ont été suivies pour étudier les interactions entre matériaux argileux et matériaux métalliques. Dans le cadre de ces travaux présentés ici, deux types d'expérimentations ont été menés : des expérimentations en système fermé (batch) et des expérimentations intégrées, des cellules de percolations. Il convient de noter que selon le type de dispositif utilisé, les matériaux et les solutions ne sont pas employés sous la même forme et sont détaillés au paragraphe 3.1. La description et le mode de fonctionnement des expérimentations menées sont ensuite détaillés au paragraphe 3.2. Les techniques d'analyses expérimentales (analyses des phases liquides, gaz et solides) et la démarche adoptée concernant en particulier la caractérisation pluri-échelles des échantillons solides est détaillée au paragraphe 3.3. Enfin, les outils numériques utilisés, les données préliminaires à la construction des modèles et la démarche adoptée afin de mieux appréhender les paramètres et les processus mis en jeu sont exposés au dernier paragraphe 3.4.

## 3.1 MATERIAUX, SOLUTIONS ET SOUCHES BACTERIENNES

Les matériaux, les solutions et les souches bactériennes sélectionnées pour ces travaux ainsi que les milieux de culture associés sont tout d'abord présentés.

### 3.1.1 L'ARGILITE DE TOURNEMIRE

L'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN) mène des programmes de recherche dans son laboratoire souterrain de Tournemire (Aveyron) afin de réaliser des études indépendantes de celles de l'Andra. En effet, des argilites analogues à celles du Callovo-Oxfordien (COX) étudiées par l'Andra à Bure (Meuse/Haute-Marne), sont à l'affleurement dans un ancien tunnel ferroviaire. Ce tunnel traverse une épaisse couche argileuse de plus de 200 mètres d'épaisseur (figure 3.1).

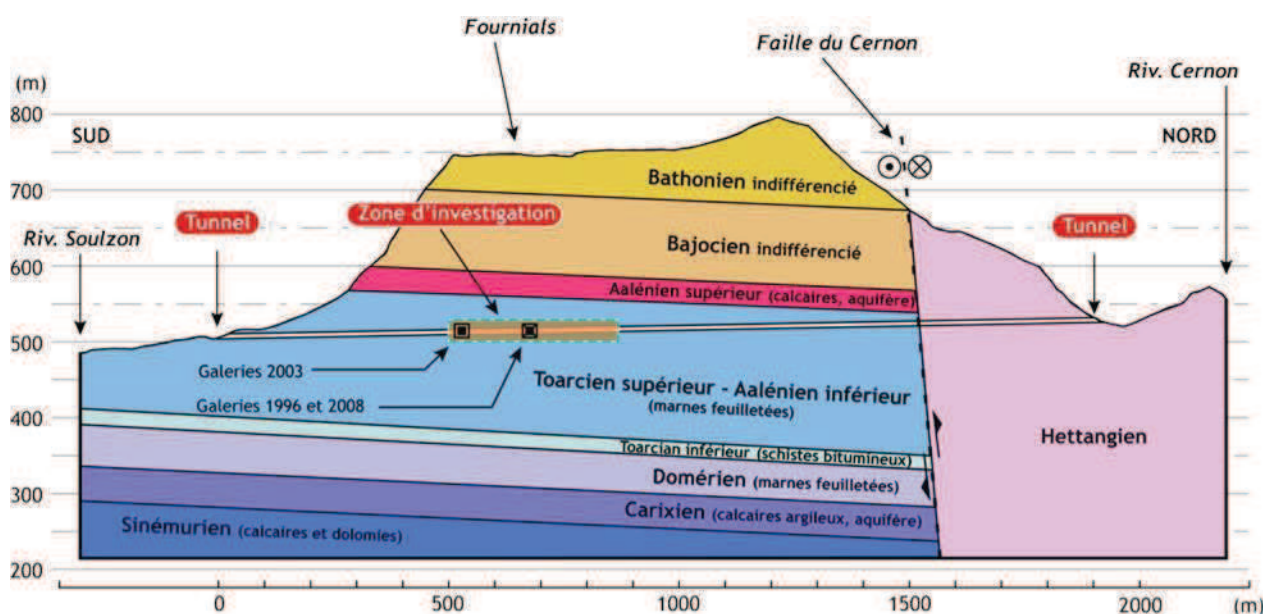


Figure 3.1. Localisation du laboratoire souterrain de Tournemire

La figure 3.2 permet de localiser les galeries et les différents forages qui ont permis les prélèvements d'eau et de roche, présentés et discutés ensuite.



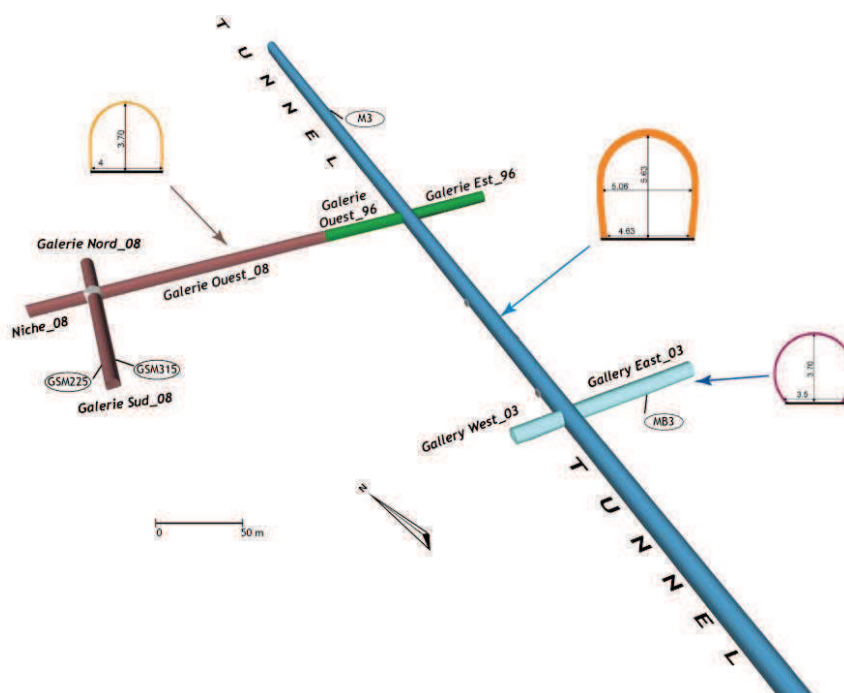


Figure 3.2. Plan des galeries du laboratoire souterrain de Tournemire et localisation des forages

L'argilite de Tournemire est constituée de 5 à 10 % (pourcentage massique) d'un mélange illite/smectique, de 5 à 15 % d'illite et de 10 à 20 % de kaolinite. Par ailleurs, elle contient aussi des minéraux non argileux tels que du quartz (10 à 20 %), des carbonates (10 à 40 %), de la pyrite (2 à 5 %), des feldspaths (4 à 6 %) et également des matières organiques (1 %) (TREMOSA ET AL., 2011). La composition minéralogique moyenne de l'argilite de Tournemire est donnée dans le tableau 3.1, et leurs principales caractéristiques physiques sont reportées dans le tableau 3.2.

Tableau 3.1. Minéralogie de l'argilite de Tournemire (TREMOSA ET AL., 2011)

Minéral		Proportion en masse (%)
Minéraux Argileux <b>Total : 20 à 50 %</b>	Kaolinite	10 à 20
	Illite	5 à 15
	Illite/Smectite	20 à 30
	Chlorite	1 à 5
Autres minéraux	Carbonates	10 à 40
	Quartz	10 à 20
	Pyrite	2 à 5

Tableau 3.2. Paramètres physiques des argilites de Tournemire (PATRIARCHE ET AL., 2004)

Densité sèche	2500 à 2750 kg/m <sup>3</sup>
Teneur en eau pondérale	9 à 12 %
Porosité	7 à 12 %
Taille des pores	15 à 22 Å
Surface spécifique (BET)	24 m <sup>2</sup> /g
Capacité d'Echange Cationique	10 meq/100g
Perméabilité	10 <sup>-14</sup> à 10 <sup>-15</sup> m/s

L'argilite destinée aux expérimentations a été échantillonnée dans deux forages : le forage BIO 01 réalisé en décembre 2010 et le forage MB3 réalisé en mars 2008 (cf. figure 3.2 pour leur localisation) situés dans le même niveau stratigraphique. Les carottages (diamètre du carottier 80 mm dans le cas du forage BIO 01 et 100 mm dans le cas du

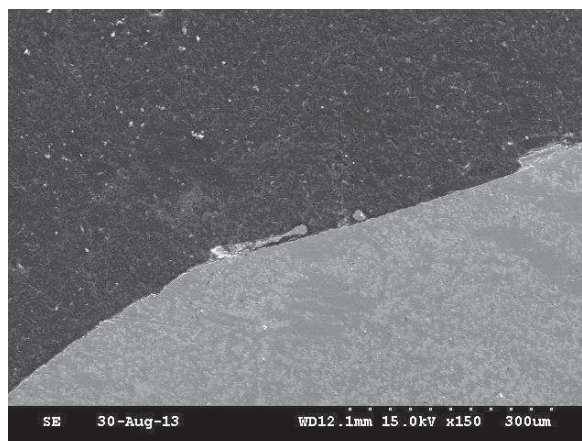
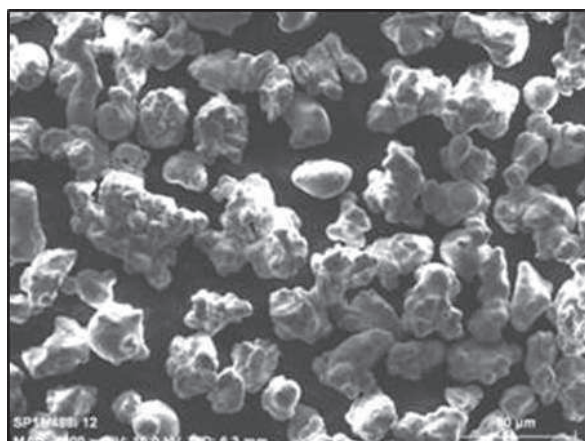
forage MB3) ont été réalisés à sec et les échantillons conditionnés immédiatement après leur prélèvement dans deux sacs aluminisés, le premier sous vide et le second sous azote, puis ramenés au laboratoire pour préparation.

### 3.1.2 LE FER

Le fer métal est représentatif des matériaux métalliques (aciers peu alliés) susceptibles d'être introduits dans le stockage (cf. Chapitre 1). Il n'a été utilisé que dans les cellules de percolation et se présente sous deux formes, pulvérulente ou massive :

- une poudre calibrée (taille des particules inférieure ou égale à 60  $\mu\text{m}$ , surface spécifique de  $0,13 \pm 0,02 \text{ m}^2/\text{g}$  (mesure BET) du fournisseur Goodfellow (pureté 99,99 %), elle est appelée dans les expérimentations, fer sous **forme pulvérulente** ;
- un barreau de 3 mm de diamètre et de 15 mm de longueur du fournisseur Goodfellow (pureté 99,99 %), inséré dans le trou prévu à cet effet dans l'une des deux demi-carottes (*figure 3.3*, *figure 3.7*), il est appelé dans les expérimentations, fer sous **forme massive**.

L'emploi de fer métal sous forme pulvérulente permet l'observation de perturbations conséquentes à l'échelle de l'expérimentateur, grâce à l'augmentation des surfaces réactives des grains. L'emploi de fer sous forme massive (barreau) facilite l'observation, l'interface se situant entre deux solides massifs mais également la caractérisation d'un contact direct fer-argilite plus représentatif des conditions réelles de stockage.



*Figure 3.3. Poudre de fer métal, taille maximale des particules 60  $\mu\text{m}$  (MEB) (à gauche), observation du barreau (fer massif) en coupe transversale (à droite).*

### 3.1.3 L'EAU PORALE

Plusieurs campagnes de caractérisation de la chimie des eaux de Tournemire ont été réalisées. Dans un premier temps, la campagne de caractérisation menée par (BEAUCAIRE ET AL., 2008; BENSENOUCI, 2010; TREMOSA ET AL., 2011), réalisée à partir d'obturateurs mis en place à Tournemire, a permis d'obtenir les valeurs de pH, les teneurs en cations majeurs et en carbone inorganique total. Des mesures des populations anioniques ont été réalisées récemment par diffusion radiale, permettant d'acquérir de nouvelles données concernant les teneurs en chlorures et en sulfates (BENSENOUCI, 2010). Enfin, les mesures de la pression partielle en  $\text{CO}_2$  et de l'occupation de l'échangeur d'ions ont été réalisées par (TREMOSA ET AL., 2011). La synthèse des données obtenues au niveau du tunnel (point métrique 512 m) est rapportée dans le tableau 3.3 et le tableau 3.4.

Tableau 3.3. Synthèse des données mesurées (BEUCAIRE ET AL., 2008; BENSENOUCI, 2010; TREMOSA ET AL., 2011)

		(BEUCAIRE ET AL., 2008)	(BENSENOUCI, 2010) (TREMOSA ET AL., 2011)
Na <sup>+</sup>	(mol.L <sup>-1</sup> )	1,0 à 3,0.10 <sup>-2</sup>	-
K <sup>+</sup>	(mol.L <sup>-1</sup> )	3,0.10 <sup>-4</sup>	-
Mg <sup>2+</sup>	(mol.L <sup>-1</sup> )	0,16 à 1,89.10 <sup>-3</sup>	-
Ca <sup>2+</sup>	(mol.L <sup>-1</sup> )	1,5.10 <sup>-3</sup>	-
Cl <sup>-</sup>	(mol.L <sup>-1</sup> )	-	4,5.10 <sup>-3</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	(mol.L <sup>-1</sup> )	-	9,5.10 <sup>-3</sup>
TIC	(mol.L <sup>-1</sup> )	4,2.10 <sup>-3</sup>	-
Si	(mol.L <sup>-1</sup> )	1,0.10 <sup>-4</sup>	-
pH		7,4 à 8,0	-
Eh		-	-
pCO <sub>2</sub>	(bar)	-	10 <sup>-2,44</sup>

Tableau 3.4. Pourcentage des cations échangeables mesurés (TREMOSA ET AL., 2011)

	% en équivalents
Na <sup>+</sup>	19,4
K <sup>+</sup>	13,8
Mg <sup>2+</sup>	21,4
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,1
Ca <sup>2+</sup>	44,2
Sr <sup>2+</sup>	1,4

Au cours de ces travaux, des échantillons d'eau ont été prélevés dans les forages MB3, GSM 135 et GSM 225. Ces forages se sont remplis d'eau par écoulement naturel de l'eau provenant du massif et interceptent certainement une ou plusieurs failles. Aucune précaution particulière n'a été prise lors de leur échantillonnage. Lors de chaque prélèvement, le forage a été vidé entièrement et, l'échantillon d'eau porale a été filtré (filtre PTFE stérile < 0,22 µm, seuil de coupure des microorganismes) et conditionné sur site pour analyses (anions et cations majeurs, acides organiques de faibles poids moléculaires) au laboratoire. Le pH a été mesuré sur site après filtration.

Les très faibles volumes obtenus lors de ces prélèvements ont permis les analyses des compositions chimiques mais ne sont pas directement compatibles avec la réalisation d'expérimentations. Il a donc été nécessaire de reconstituer cette eau en laboratoire (cf. paragraphe suivant).

### 3.1.4 L'EAU SYNTHETIQUE

La récupération directe d'un volume d'eau porale de Tournemire suffisant pour réaliser les expériences étant impossible (perméabilité et porosité faibles), il s'est avéré nécessaire de la reconstituer en laboratoire à partir de sels appropriés. Les contraintes suivantes doivent être prises en compte lors de fabrication de cette eau synthétique :

- Approcher au maximum la composition de l'eau porale en équilibre avec la roche argileuse de Tournemire (BEUCAIRE ET AL., 2008; TREMOSA ET AL., 2011) ;
- Contenir certains éléments nécessaires à la croissance bactérienne, notamment, le phosphore, le carbone et l'azote ;
- Etre en équilibre avec l'argilite à 60 °C, température de référence des expérimentations menées au cours de ces travaux.

Afin d'établir la composition en éléments majeurs de l'eau synthétique, la prise en compte de l'ensemble de ces contraintes a été réalisée via des calculs d'équilibre à l'aide du code CHESS (VAN DER LEE AND DE WINDT, 2000), dont les détails sont donnés au chapitre 5.

#### PROTOCOLE DE FABRICATION DE L'EAU SYNTHETIQUE

L'ensemble des sels est pesé, puis introduit dans une fiole jaugée contenant de l'eau distillée et stérile. La solution obtenue est à nouveau filtrée à l'aide d'une unité de filtration stérile à 0,22 µm (seuil de coupure des microorganismes) puis stockée au réfrigérateur à 4 °C dans un flacon préalablement autoclavé. Toute l'étape de filtration se déroule sous une hotte à flux laminaire stérile. Avant chaque utilisation, l'eau est dégazée avec de l'azote (N<sub>2</sub> 100%) pour chasser l'oxygène dissous dans l'eau synthétique. La masse des sels à peser est donnée dans le tableau 3.5.

*Tableau 3.5. Masse des sels à peser pour la fabrication de deux litres d'eau synthétique de Tournemire*

Sel	Pesée (g)
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,790
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,082
NaHCO <sub>3</sub>	0,605
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,31
NaCl	0,161
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,505
KCl	0,108
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,321

Un volume de 0,2 mL de la solution de Metal Supplement et un volume de 0,2 mL de la solution des éléments traces 141 DSMZ sont ajoutés. Les protocoles de fabrication de ces deux solutions et leurs compositions sont donnés en annexes. Elles apportent à l'état de traces des éléments nécessaires à la croissance des bactéries. La composition finale théorique de l'eau synthétique représentative de l'eau porale de Tournemire est donnée dans le tableau 3.6.

*Tableau 3.6. Composition finale théorique et pH en ions majeurs de l'eau de synthétique*

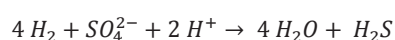
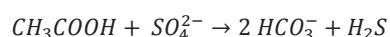
Na	K	Ca	Mg	N	Cl	S	C	P	pH
(mmol/L)	(mmol/L)	(mmol/L)	(mmol/L)	(mmol/L)	(mmol/L)	(mmol/L)	(mmol/L)	(mmol/L)	
<b>21,29</b>	<b>1,03</b>	<b>1,7</b>	<b>0,8</b>	<b>6</b>	<b>7,15</b>	<b>11,18</b>	<b>3,60</b>	<b>0,30</b>	<b>7,3</b>

### 3.1.5 LES SOUCHES BACTERIENNES SELECTIONNEES

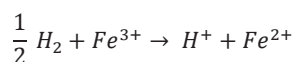
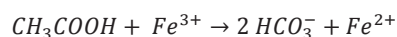
#### CHOIX DES SOUCHES

Deux souches bactériennes ont été sélectionnées : la bactérie sulfato-réductrice (BSR) *Thermodesulfovibrio hydrogeniphilus* (HAOUARI ET AL., 2008) et la bactérie ferri-réductrice (BFR) *Thermotoga subterranea strain SLT 1* (JEANTHON ET AL., 1995). Ces souches proviennent respectivement, du laboratoire de microbiologie et de biotechnologie des environnements chauds de l'université de Luminy de Marseille et de la souchothèque Allemande DSMZ.

*Thermodesulfovibrio hydrogeniphilus* est une bactérie thermophile, anaérobie stricte, isolée d'une source d'eau chaude en Tunisie. Elle se développe à une température comprise entre 50 et 70 °C avec un optimum à 65 °C, à pH 7,1 (HAOUARI ET AL., 2008). Le métabolisme de cette bactérie se caractérise par la réduction d'un accepteur terminal d'électrons, le sulfate, couplé à l'oxydation d'un donneur d'électrons, en général une molécule organique peu complexe (lactate, acétate...) ou de l'hydrogène. Les équations bilan ci-dessous représentent la réduction des sulfates couplées à l'oxydation de l'hydrogène et d'un composé organique, respectivement :



La bactérie *Thermotoga subterranea strain SLT 1* a été isolée dans un réservoir pétrolier de l'est du bassin de Paris (JEANTHON ET AL., 1995) et elle appartient à la collection de la station biologique de Roscoff. Elle fait partie de l'ordre des thermotogales, au sein duquel les bactéries sont strictement anaérobies, thermophiles et chimiohétérotrophes<sup>10</sup>. Leur dénomination provient de leur caractéristique morphologique : la présence d'une gaine externe appelée « toga ». Le métabolisme de cette bactérie ferri-réductrice se caractérise par la réduction des ions ferriques  $Fe^{3+}$  en ions ferreux  $Fe^{2+}$ , couplée à l'oxydation d'un donneur d'électrons (l'hydrogène ou une molécule organique). Les équations bilan ci-dessous représentent la réduction du  $Fe^{(III)}$  couplées à l'oxydation de l'hydrogène et d'un composé organique, respectivement :



Elle se développe pour une température comprise entre 50 et 75 °C avec un optimum à 70 °C et un pH compris entre 5,5 et 9 avec un optimum de 7 à 70 °C.

#### CULTURE DES SOUCHES SELECTIONNEES

Afin d'obtenir une quantité de biomasse conséquente, les deux souches bactériennes ont été cultivées sur un milieu de culture préconisé par la souchothèque DSMZ. Les protocoles de fabrication de ces milieux dit « riches » sont donnés en annexe, leur composition est donnée dans le tableau 3.7.

<sup>10</sup> Une bactérie chimiohétérotrophe est une bactérie utilisant une molécule chimique comme substrat énergétique et une source de carbone organique.

Tableau 3.7. Composition des milieux préconisés de chacune des deux souches dit « milieu riche »

		<i>Thermodesulfovibrio hydrogeniphilus</i>	<i>Thermotoga subterranea</i>
<b>Na</b>	(mmol.L <sup>-1</sup> )	63,1	22,4
<b>K</b>	(mmol.L <sup>-1</sup> )	5,6	27,0
<b>Ca</b>	(mmol.L <sup>-1</sup> )	1,4	17,6
<b>Mg</b>	(mmol.L <sup>-1</sup> )	1,0	3,71
<b>N</b>	(mmol.L <sup>-1</sup> )	18,7	18,7
<b>Cl</b>	(mmol.L <sup>-1</sup> )	23,4	23,4
<b>S</b>	(mmol.L <sup>-1</sup> )	21,0	5,8
<b>C<sub>min</sub></b>	(mmol.L <sup>-1</sup> )	2,0	2,0
<b>P</b>	(mmol.L <sup>-1</sup> )	3,9	2,0

Ces deux souches sont ensuite cultivées sur un milieu appauvri en termes d'éléments nutritifs et énergétiques, plus représentatif de l'eau de synthèse de Tournemire. Il est identique pour les deux souches et autorise la mise en culture des deux souches simultanément. La composition de ce milieu est donnée au tableau 3.6, il contient des éléments traces (nickel, chrome, sélénite...) nécessaires aux croissances bactériennes. Ce milieu sans peptone sera appelé dans la suite de ces travaux, *milieu pauvre*.

Dans certains cas, 1 g.L<sup>-1</sup> de peptone est ajouté au milieu pauvre. Cette dernière permet d'obtenir une biomasse suffisante avant centrifugation et inoculation dans les expérimentations dédiées aux études avec bactéries. La culture des deux souches est préalable à toutes les expérimentations avec bactéries. Ce milieu indiqué ainsi : *milieu pauvre avec peptone*.

#### PREPARATION DES INOCULATS BACTERIENS

Les cultures bactériennes sont centrifugées à 4500 tours/minutes pendant 30 minutes en respectant des conditions strictes d'anaérobiose et de stérilité. Les culots bactériens sont ensuite re-suspendus dans le milieu approprié puis centrifugés une nouvelle fois. Cette étape est répétée deux fois afin d'éliminer toute trace éventuelle du premier milieu. L'inoculum est ensuite divisé si besoin, en fonction du nombre de reliquats à inoculer puis il est introduit dans le(s) expérimentation(s).

#### SUIVI DE LA POPULATION BACTERIENNE

La population bactérienne est suivie au cours du temps lors de prélèvements liquides via la méthode de l'épifluorescence, méthode de dénombrement direct des microorganismes. Ce mode d'observation en lumière incidente au microscope requiert l'utilisation d'un mélange de deux fluorochromes spécifiques qui se fixent sur le matériel génétique de la bactérie. Le complexe formé est excité puis émet une lumière visible intense dans une longueur d'onde supérieure à la lumière émise. Cette observation est permise grâce au microscope à épifluorescence qui contient deux filtres nécessaires à l'examen de bactéries fluorescentes.

Un volume de 20 µL d'échantillon est nécessaire à la mesure. Le kit Live/Death backlight de la marque Invitrogen est utilisé pour les comptages bactériens par la méthode d'épifluorescence. Le mode opératoire est le suivant : il s'agit de mélanger 20 µL du mélange de fluorochromes (mélange de 20 µL de propidium iodide, de 20 µL de SYTO 9 stain et de 160 µL d'eau distillée stérile) et 20 µL de l'échantillon. Le mélange est ensuite incubé à l'obscurité pendant 15 minutes. Un volume de 20 µL du mélange, placé entre lame et lamelle (méthode état frais), est observé directement au microscope à épifluorescence à l'objectif 40. Le dénombrement se fait sur plusieurs champs, la formule ci-dessous permet de calculer la concentration cellulaire :

$$C = \frac{m \cdot R}{V} Fd$$

- C : la concentration cellulaire en nombre de bactéries par mL ;
- m : la moyenne du nombre de bactéries par champs ;
- R : le rapport du microscope (surface de la lame/surface d'un champ à l'objectif considéré) ;
- V : le volume de l'échantillon ;
- Fd : le facteur de dilution.

Ci-dessous, un exemple d'observation de l'état frais avant comptage permettant de contrôler l'état de la culture ou de l'échantillon et d'un prélèvement après coloration (figure 3.4).

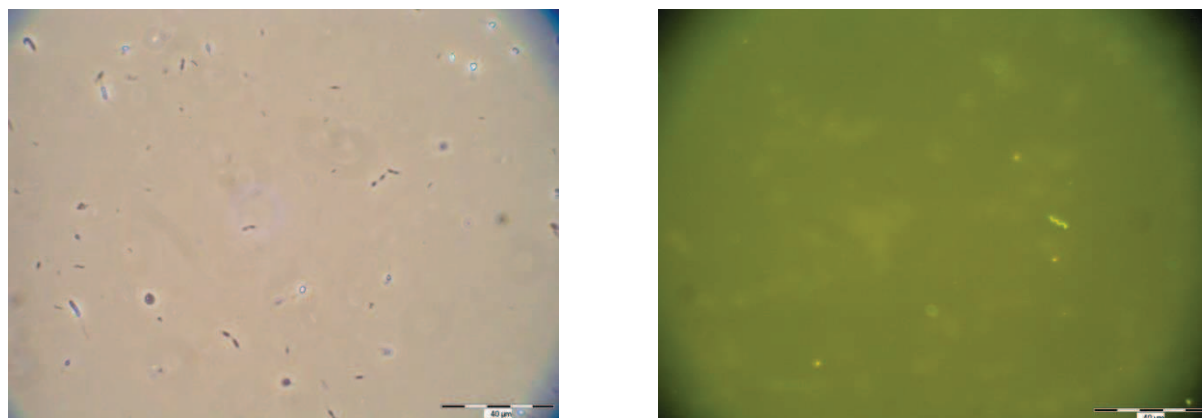


Figure 3.4. Prélèvement au piquage (cellule de percolation, figure 3.10), observation de l'état frais avant comptage (à gauche) et après coloration par la méthode de l'épifluorescence (à droite)

## 3.2 DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

Deux types de dispositifs expérimentaux ont été utilisés :

- des expérimentations en système fermés ou batch,
- des expérimentations intégrées ou cellules de percolation.

### 3.2.1 EXPERIMENTATIONS EN SYSTEME FERME

Deux séries expérimentations en système fermé ont été réalisées : la première sans bactéries et la seconde avec bactéries. Dans ce type d'expérimentation facile à mettre en œuvre, les matériaux sont sous forme dispersée et agitée, permettant d'observer plus rapidement une perturbation que dans le cas d'expérimentations intégrées.

#### 3.2.1.1 Expérimentations en système fermé sans bactéries

Les expérimentations en système fermé sans bactéries sont dédiées à l'étude (caractérisation et quantification) de la matière organique (MO) dissoute de l'argilite de Tournemire. Cette étude s'appuie sur un protocole mis au point pour l'étude de la MO des argilites du Callovo-Oxfordien et de l'argile à Opalines (COURDOUAN ET AL., 2007A; 2007B), décrit ci-après. Ce protocole consiste en la mise en contact d'une poudre d'argilite avec une eau synthétique de composition connue à l'équilibre avec la roche pendant un temps défini. En fin d'expérimentation, les solutions sont analysées afin de quantifier et qualifier la MO qu'elles contiennent.

Dans le cas présent, le solide utilisé est l'argilite de Tournemire et la solution, l'eau synthétique (cf. 3.1.4). L'influence des différents paramètres suivants a été testée :

- le temps de mise en contact (1 et 10 jours) ;



- le rapport eau/roche ;
- une légère oxydation (2 heures de contact avec l'air ambiant) ;
- le pH de la solution de mise en contact (pH de l'eau porale et pH d'une solution au contact de l'acier après corrosion) ;
- la température (20 et 60 °C).

Ces paramètres et la codification des expérimentations correspondantes sont résumés dans le tableau 3.8. Pour chaque série, les expérimentations sont réalisées en triplicats.

*Tableau 3.8. Paramètres testés dans les expérimentations*

	Série 1a Référence	Série 1b 10 jours	Série 2 pH alcalin <sup>(1)</sup>	Série 3 Exposition à l'oxygène	Série 4 Température
<b>500 g.L<sup>-1</sup></b> (12,5 g d'argilite broyée et tamisée, 25 mL de solution)	60 °C Anoxique Eau synthétique 1 jour	10 jours	Eau synthétique pH 9	Exposition à l'oxygène limitée (2 heures)	25 °C
<b>1500 g.L<sup>-1</sup></b> (37,5 g d'argilite broyée et tamisée, 25 mL de solution)	60 °C Anoxique Eau synthétique 1 jour	10 jours	Eau synthétique pH 9	Exposition à l'oxygène limitée (2 heures)	25 °C

Le protocole expérimental est le suivant :

1. Le sac aluminisé contenant l'argilite est ouvert en boîte à gant (BAG) (teneur en oxygène inférieur à 1 ppm). Pour ces expérimentations, l'argilite provient du forage BIO 01.
2. L'argilite est broyée et tamisée (taille des particules inférieure à 110 µm) en BAG afin de prévenir toute oxydation de la roche.
3. Deux solutions synthétiques dont seul le pH varie ont été testées :
  - l'eau synthétique de Tournemire à pH 7,15,
  - l'eau synthétique de Tournemire à pH 9.

Le pH de l'eau synthétique de Tournemire à pH 9 est augmenté par ajout du volume correct de soude (10 M) pour obtenir un pH final de 9. Les solutions sont fabriquées en BAG et l'eau distillée utilisée pour leur fabrication est dégazée avec de l'azote (N<sub>2</sub> 100 %) avant son entrée dans la BAG.

4. Les mises en contact se font dans des flacons en PTFE (figure 3.5), résistants à la température, préalablement rincés avec de l'eau distillée et séchés, trois fois. Les masses d'argilite broyée et tamisée et les volumes de solution employés sont donnés dans le tableau 3.8.





Figure 3.5. Flacon PTFE (Nalgène) de 90 mL utilisé pour les mises en contact

5. Les flacons sont ensuite agités et chauffés (utilisation d'un agitateur chauffant multiposte afin de minimiser les variations de température entre triplicats) pendant le temps de l'expérimentation (1 ou 10 jours).
6. En fin d'expérimentations, les flacons sont centrifugés (2500 g, pendant 20 minutes) afin de séparer la phase liquide de la phase solide puis ouverts à nouveau dans la BAG et les solutions sont filtrées (filtres PTFE 0,45  $\mu\text{m}$ , sans MO, préalablement rincés avec de l'eau distillée, la mesure de la MO étant inférieure à la limite de détection après rinçage).
7. Le dosage des teneurs en carbone organique total (COT) et acides organiques (AO) est effectué directement à la sortie de la BAG.

### 3.2.1.2 Expérimentations en système fermé avec bactéries

Les expérimentations en système fermé avec bactéries sont dédiées à l'étude de l'influence de la présence des deux substrats énergétiques (MO, hydrogène ou les deux) sur le développement bactérien. Ces expérimentations ont été menées en présence uniquement de **la souche sulfato-réductrice**, *Thermodesulfovibrio hydrogeniphilus*.

Le dispositif fermé utilisé ici est un flacon pénicilline à double entrée (figure 3.6), encore appelé réacteur. Il est adapté à l'inoculation de bactéries, et permet de faire des balayages gazeux afin de créer et maintenir des atmosphères particulières nécessaires à leur survie. Il permet également de réaliser des prélèvements gazeux pour suivre leur développement (ici l'hydrogène). Le dosage de l'atmosphère gazeuse est permis tout en évitant les contaminations par l'air ambiant, grâce à l'utilisation de septum imperméable.



Figure 3.6. Flacon pénicilline à double entrée (ou réacteur), permettant les balayages gazeux afin de créer des atmosphères appropriées

Le tableau 3.9 récapitule les paramètres des expérimentations menées avec bactéries. Trois séries ont été mises en œuvre :

- la première en présence seulement d'hydrogène,
- la seconde en présence à la fois de matière organique et d'hydrogène,
- la troisième en présence seulement de matière organique.

La matière organique a été préalablement extraite d'argilite de Tournemire. Les détails sont donnés ci-après.

**Tableau 3.9. Substrats énergétiques et leur concentration (par flacon), les milieux et atmosphère gazeuse, pour chaque série**

	Série 1	Série 2	Série 3
Hydrogène dissout et gazeux (mmol)	9	9	0
MOD (mmol)	0	1	1
Sulfates (mmol)	1,15	1,15	1,15
Milieu (100 mL par flacon)	Milieu Pauvre	Milieu pauvre + <b>MO de l'argile</b>	Milieu pauvre + <b>MO de l'argile</b>
Atmosphère gazeuse	<b>H<sub>2</sub></b> 10 %, N <sub>2</sub> 90 %	<b>H<sub>2</sub></b> 10 % N <sub>2</sub> , 90 %	N <sub>2</sub> 100 %

## BACTERIES

Les bactéries introduites dans les réacteurs sont des BSR, *Thermodesulfobrio hydrogeniphilus* provenant d'une culture pure (la souche bactérienne a été cultivée seule), cultivée sur le milieu de culture pauvre avec ajout de peptone.

## SOLUTIONS

Pour ces expérimentations deux milieux différents ont été préparés :

- Le milieu pauvre ;
- Un milieu pauvre avec ajout de matière organique de l'argile de Tournemire à la concentration de 15 mg.L<sup>-1</sup>, encore appelé **milieu pauvre avec MO de l'argilite de Tournemire**.

La MO de l'argilite de Tournemire ajoutée au milieu pauvre a été extraite de l'argilite de Tournemire. L'objectif de l'ajout de MO est de fournir aux bactéries de la MO de l'argilite de Tournemire, dont la nature et la concentration est représentative de celle de Tournemire, à savoir une concentration en COT de 15 mg/L (valeur moyenne mesurée par BEAUCAIRE ET AL. (2008)).

Pour cela, une solution mère d'acide organique a été fabriquée par mise en contact d'argilite broyée et tamisée en BAG, puis mise en contact avec de l'eau synthétique au rapport solide/liquide de 2000 g.L<sup>-1</sup> à 60 °C selon le protocole décrit en annexe. Après un jour de contact, le fluide a été analysé après centrifugation et filtration. La concentration en COT de la solution obtenue était de 63 mg.L<sup>-1</sup>, 250 ml (dilution par 4 pour obtenir une concentration de 15 mg/L de COT) de cette solution ont servi de base à la fabrication d'un litre de milieu pauvre + MO. Le protocole habituel de fabrication du milieu pauvre a ensuite été suivi.

## PROTOCOLE EXPERIMENTAL

1. 100 mL de milieu approprié en fonction de la série (tableau 3.9) sont introduits dans un flacon pénicilline, à double entrée (figure 3.6), l'ensemble est autoclavé afin d'éliminer tout microorganisme ;
2. Introduction des inoculats bactériens ;
3. Bullage du gaz (H<sub>2</sub> 10 %, N<sub>2</sub> 90 % ou N<sub>2</sub> 100 % selon la série) pendant 20 minutes, circulation de gaz autorisée dans le flacon pénicilline grâce à l'utilisation de deux aiguilles, une dans chaque septum ;
4. Introduction de l'inoculum en fin de bullage ;

5. Mise en surpression, lecture au manomètre 1,2 bars ;
6. Mise à l'étuve à 60 °C des flacons pénicillines (étuve préalablement chauffée).

Pour chaque série, des triplicats sont mis en œuvre ainsi qu'un flacon abiotique ne contenant pas d'inoculum bactérien. L'évolution de la concentration en sulfates, de la concentration en MO (concentration en COD), de la teneur en hydrogène du ciel gazeux et de la population bactérienne sont suivis au cours du temps, pendant la durée de l'expérimentation, soit 6 à 8 semaines. La première mesure est effectuée dès l'introduction de l'inoculat.

### 3.2.2 EXPERIMENTATIONS INTEGREES

Les expérimentations intégrées, ou cellules de percolation (figure 3.10) visent à représenter les interactions entre les matériaux métalliques et l'argilite au sein du stockage, ceci à une échelle réduite et dans un temps accessible à l'expérimentateur. Le dispositif utilisé dans le cadre de ces travaux a déjà été décrit au cours de l'étude des interactions entre les matériaux cimentaires et argileux (DAUZERES *ET AL.*, 2010) et entre le verre, les matériaux métalliques et les matériaux argileux (BURGER *ET AL.*, 2013). Par ses dimensions réduites, le dispositif est facile à mettre en œuvre et permet l'étude des interfaces entre matériaux. Il autorise la circulation d'une eau à travers un système poreux, par l'application d'un différentiel de pression. Il permet également de maintenir cette circulation au sein du matériau par l'application d'une pression de confinement latérale sur les parois des échantillons (par l'intermédiaire d'une membrane souple). Cependant, ce dispositif a été modifié afin de permettre le prélèvement de fluides au cœur du dispositif, dans notre cas à l'interface fer/argilite, afin d'obtenir une information sur la composition chimique de l'eau à ce niveau et de suivre l'évolution de la population bactérienne (CHAUTARD *ET AL.*, 2012).

#### MATERIAUX ET SOLUTIONS

Les matériaux utilisés, leurs préparations et leurs configurations sont détaillés ci-dessous :

- La solution est l'eau synthétique de Tournemire ;
- L'argilite utilisée provient du forage MB3 de Tournemire. Un usinage préalable de la carotte a été effectué afin de réduire le diamètre de carotte de 100 mm à 42 mm, en vue de son insertion dans la cellule de percolation. La carotte a ensuite été découpée afin d'obtenir des échantillons de 30 mm de hauteur (figure 3.7). Un second usinage a été nécessaire à l'obtention d'une carotte fissurée, dans le sens de la longueur, ceci permettant de simuler une fissure de l'EDZ créée par le creusement d'une galerie. Afin d'obtenir deux demi-carottes, deux carottes ont été usinées puis abrasées de façon à obtenir une surface nette. L'orientation de la stratigraphie a été conservée ;
- La poudre de fer est utilisée pour former un compact d'un centimètre de hauteur ;
- Le barreau de fer massif (diamètre 3 mm, hauteur 1 cm) est inséré dans l'une des deux demi-carottes (figure 3.7). La surface réactive et les perturbations engendrées sont ainsi plus représentative que dans le cas de l'emploi de poudre ;
- Les deux souches bactériennes ont été cultivées ensemble sur le milieu pauvre avec peptone. L'inoculum obtenu est re-suspendu dans 7 mL d'eau synthétique de Tournemire.

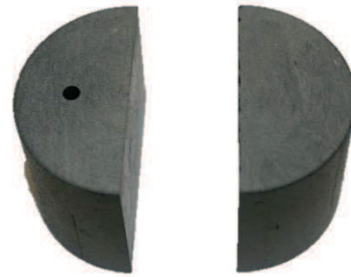


Figure 3.7. Carotte issue du forage MB3 à droite (hauteur 40 cm, diamètre 60 cm) et éprouvette constituée de deux demi-cylindres (diamètre 42 mm, hauteur 30 mm) simulant une fracture verticale avec un logement destiné à l'insertion d'un barreau de fer métal, à gauche.

#### PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

La figure 3.8 présente la cellule de percolation reliée à une pompe haute pression qui permet de confiner latéralement les matériaux.



Figure 3.8. Cellule de percolation connectée à la pompe de confinement, en fonctionnement

La figure 3.9 détaille les différentes parties de la cellule de percolation utilisée. Les matériaux, la poudre de fer et l'argilite sont maintenus entre les deux pistons, entrée et sortie. Les frittés permettent de répartir de façon homogène le fluide entre le piston d'entrée et la surface de dépôt de la poudre et, en sortie, entre la surface de l'argilite et le second piston, le piston de sortie.



Figure 3.9. Détails des pièces de la cellule de percolation. La partie supérieure comprend le bâti et l'ensemble de confinement métallique contenant la membrane de confinement. La partie inférieure est constituée, de gauche à droite, du piston inférieur, du fritté d'entrée (disque blanc), de la membrane de confinement, du fritté de sortie (second disque blanc) et du piston de sortie.

Le principe de fonctionnement de la cellule est le suivant (figure 3.10) : l'eau synthétique circule sous pression au travers du compact de poudre de fer métal, puis au travers d'un échantillon massif d'argilite de Tournemire, fissuré artificiellement. L'ensemble de confinement (cellule de confinement et membrane) permet de confiner latéralement les matériaux et ainsi, d'éviter les chemins préférentiels d'eau entre l'argilite et la membrane de confinement.

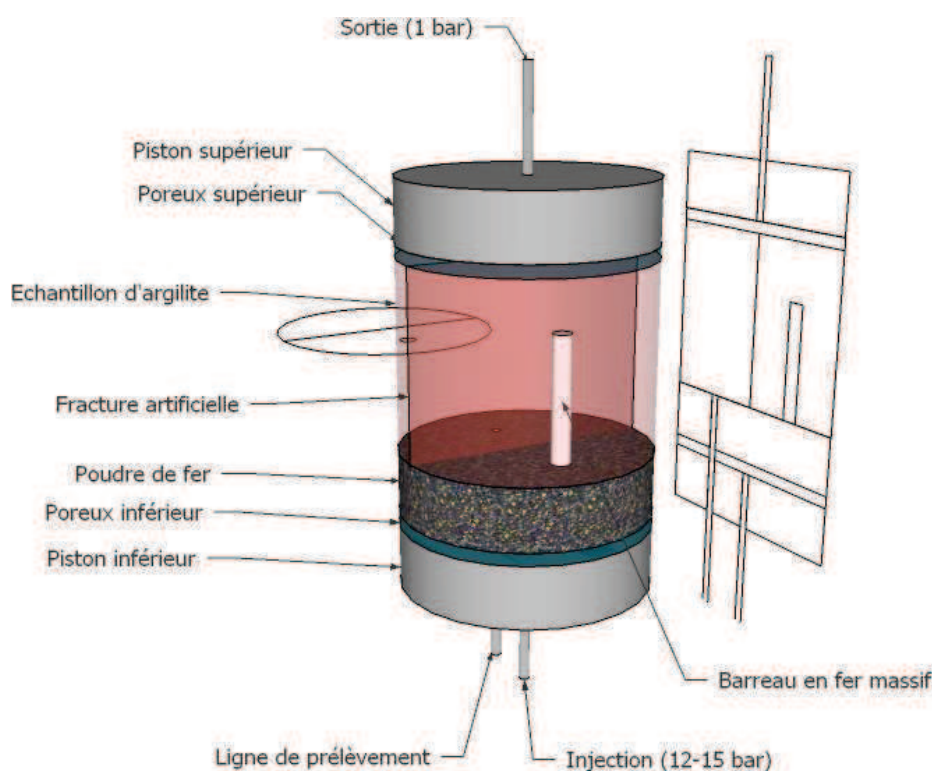


Figure 3.10. Schéma de la cellule de percolation

#### MONTAGE DE LA CELLULE DE PERCOLATION

Le montage a lieu en boîte à gant (BAG). Toutes les pièces de la cellule préalablement stérilisées, y sont introduites, ainsi que la poudre de fer, l'échantillon d'argile et le culot bactérien.

Premièrement, le fritté est déposé sur le piston inférieur. La cellule de confinement (les trois pièces métalliques et la membrane) préalablement remplie d'eau, est insérée sur le piston. La bague en métal est placée à l'intérieur de la membrane (contient la poudre de fer afin d'éviter son tassement latéral après application de la pression confinement). Dans la cellule biotique, la poudre de fer et le culot bactérien sont mélangés de façon à obtenir un mélange homogène (7 ml pour 45 g de poudre de fer). Dans la cellule abiotique, le culot bactérien est remplacé par de l'eau synthétique. Dans les deux cas, le mélange obtenu est ensuite introduit et légèrement tassé à l'aide d'une spatule, par le haut de la cellule de confinement. Les deux demi-cylindres de la carotte d'argilite, dont l'un contient le barreau de fer métal, sont ensuite insérés, puis le fritté et le piston supérieur positionnés. La cellule de percolation est ensuite isolée par fermeture des vannes d'entrée et de sortie et placée dans le bâti. Une purge du système de confinement et d'alimentation est réalisée, les tubulures ayant préalablement été désinfectées à l'alcool. La cellule de percolation est enfin sortie de la BAG puis placée dans l'étuve à 60 °C et connectée à la pompe de confinement, puis d'alimentation.

La pression latérale de confinement est fixée à 40 bars, elle correspond à la pression due au poids de la roche sus-jacente dans le laboratoire de Tournemire. Les pressions d'alimentation de chaque cellule sont ajustées de façon à obtenir les mêmes débits en sortie. Le gradient de pression entre l'entrée et la sortie est fixé de façon à obtenir un débit fluctuant autour de 1 ml par jour en régime permanent (compromis permettant d'obtenir à la fois le volume minimal nécessaire aux analyses et le débit le plus faible possible afin de minimiser les perturbations et d'être le plus représentatif des conditions réelles).

**Deux cellules ont fonctionné en parallèle pendant 13 mois, la première, biotique, contenant les deux souches bactériennes sélectionnées et la seconde constituant un témoin abiotique.**

#### SUIVI PENDANT L'ESSAI, DEMANTELEMENT ET CARACTERISATIONS *POST-MORTEM*

Le débit de circulation d'eau en sortie de la cellule est suivi au cours du temps par différence de masse. La composition chimique de la solution en sortie est également suivie par prélèvement régulier. Des prélèvements de fluide sont réalisés ponctuellement à l'interface fer/argile par un système de piquage (figure 3.10). Les vannes d'entrée et de sortie de la cellule sont fermées afin de l'isoler. En fin d'essai, les phases solides sont caractérisées. La démarche et les différentes techniques utilisées sont détaillées au paragraphe 3.3.3.

## 3.3 PROTOCOLES ET OUTILS ANALYTIQUES

Cette partie recense les différentes techniques analytiques utilisées pour la mesure des espèces en solutions, en phase gazeuse et solide ainsi que les protocoles mis en jeu.

### 3.3.1 LES ANALYSES EN SOLUTION

#### MESURE DE COT

L'appareil utilisé est un COT-mètre VARIOTOC cube de chez ELEMENTAR permettant l'analyse d'échantillons liquides grâce à la méthode High Temperature and Catalytic Oxydation. Cette méthode repose sur une oxydation thermique. Elle consiste à transformer le carbone en CO<sub>2</sub> par oxydation à l'aide d'un four équipé d'une colonne de combustion chauffée à 850 °C et d'un catalyseur en platine. Le CO<sub>2</sub> produit est entraîné par un gaz vecteur (oxygène, pression de travail 1 bar, débit 200 mL.min<sup>-1</sup>) avant d'être analysé grâce à un détecteur Infra Rouge.

#### MESURE DES ANIONS ET CATION MAJEURS ET DES ACIDES ORGANIQUES PAR CHROMATOGRAPHIE IONIQUE

Les concentrations en acides de faibles poids moléculaires et en anions (Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) et cations (Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup>) majeurs ont été déterminées par chromatographie ionique haute performance (861 Advanced Compact IC, Methrom, couplé à un supprimeur 837 IC) couplée à trois colonnes connectées un détecteur de conductimétrie dont le volume



d'injection est de 20  $\mu\text{L}$ . Son principe repose sur la différence d'affinité des substances à analyser avec deux phases : une phase stationnaire et une phase mobile.

- La colonne utilisée pour séparer les **acides organiques** de faibles poids moléculaires est une colonne Metrosep Organic Acids (7,8 x 250 mm, taille des particules 9  $\mu\text{m}$ , Methrom). L'éluant servant de phase mobile est composé de 95 % d'acide sulfurique (0,4 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) et de 5 % d'acétone, le débit est de 0,4  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Une solution de LiCl (70 mM) sert de régénérant pour le supprimeur MSN.
- La colonne utilisée pour la séparation des **anions** est une colonne Supp 5 (4 x 150 mm, taille des particules 5  $\mu\text{m}$ , Methrom) équipée d'une pré-colonne Metrosep A Supp 4/5 Guard. La phase mobile est composée d'un mélange de carbonates (3,2 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et 1 mM  $\text{NaHCO}_3$ ), le débit est de 0,7  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Un supprimeur  $\text{CO}_2$  et un supprimeur MSN, régénéré par une solution d'acide sulfurique (0,4 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) sont utilisés.
- La colonne utilisée pour séparer les **cations** est une colonne C2 (4 x 100 mm, taille des particules 7  $\mu\text{m}$ , Methrom). La phase mobile est une solution d'acide nitrique (2,5 mM  $\text{HNO}_3$ ), le débit est de 0,9  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

### 3.3.2 LES ANALYSES DES PHASES GAZEUSES

L'appareil utilisé pour l'analyse des phases gazeuses est un chromatographe à phase gazeuse CP-4900 Micro-GC de la marque Varian Inc, équipé d'un détecteur de conductivité thermique et de trois colonnes en parallèle dont le détail est donné dans le tableau 3.10. Le gaz vecteur est l'hélium ou l'azote. Le dioxyde de carbone, l'oxygène, l'azote et l'hydrogène sont détectés. L'injection se fait via une aiguille directement introduite dans le septum du flacon pénicilline et préalablement nettoyé à l'éthanol. Le volume injecté est d'un millilitre.

Tableau 3.10. Détails des colonnes du chromatographe à phase gazeuse et gaz injecté

	Colonne 1	Colonne 2	Colonne 3
	10m MS5	10m PPQ Chauffée.	10m MS5
Gaz détecté	$\text{O}_2$ et $\text{N}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2$
Gaz vecteur	He	He	$\text{N}_2$

### 3.3.3 LES OBSERVATIONS ET ANALYSES DES PHASES SOLIDES

L'ensemble de la démarche permettant de caractériser les phases solides dans un état le plus proche possible de celui dans lequel elle se trouvait en fin d'essai et les différentes techniques expérimentales utilisées ici sont décrites dans cette partie.

#### 3.3.3.1 Préparation des échantillons

Lors de l'ouverture et de la préparation des échantillons pour les observations, Les **objectifs** à atteindre sont les suivants :

- préserver les interfaces des composites ;
- préserver la microstructure et la minéralogie ;
- ne pas induire de nouvelles perturbations, en particulier, le démantèlement et la préparation des échantillons doit se faire à l'abri de l'oxygène pour préserver les phases de toute oxydation.

Cependant, il est obligatoire de tenir compte des différentes **contraintes expérimentales** de fin d'essai qui sont les suivantes :

1. Le système sera isolé sous pression, par fermeture des vannes d'entrée et de sortie, après arrêt de l'expérimentation jusqu'à son démantèlement en BAG : l'ensemble du composite est donc saturé en eau ce qui pose problème pour l'enrésinage nécessaire au maintien des interfaces et aux observations. L'enrésinage d'un échantillon se fait en effet exclusivement sur un échantillon sec, sans eau. Il convient de noter que des essais d'enrésinage du dispositif sous pression ont été testés sans succès (DAUZERES ET AL., 2010) ;

2. Le système est confiné sous pression (latéralement : 40 bars, différentiel de pression entrée/sortie : 17 bars en fin d'essai) : un déconfinement brutal lors de l'essai est susceptible d'induire des modifications de la microstructure des matériaux et des interfaces.

Le **protocole suivant** permettant de répondre aux objectifs fixés tout en prenant compte les contraintes expérimentales a donc été suivi :

1. Isolation du système par fermeture des vannes entrée, sortie et de confinement ;
2. Transport jusqu'en BAG anoxique ;
3. Démantèlement : extraction du piston supérieur, de la cellule de confinement ;
4. Repositionnement du piston supérieur et maintien à l'aide d'un collier ;
5. Tomographie aux rayons X (analyse réalisée hors de la BAG, l'échantillon est protégé de l'oxygène par la résine et la fermeture des vannes) ;
6. Lyophilisation de l'échantillon après avoir enlevé le piston supérieur et résiné le haut de l'échantillon en BAG anoxique (figure 3.11) ;
7. Extraction du piston inférieur réalisée avec une scie à fil, dépôt de résine sur le bas de l'échantillon ;
8. Découpes grossières réalisées à la scie à fil, hors BAG ;
9. Découpes plus fines réalisées à la scie circulaire, refroidissement par bain d'éthanol, en BAG anoxique (figure 3.12) ;
10. Polissage à l'éthanol réalisé en BAG anoxique, jusqu'au quart de micron, rinçage à l'éthanol et séchage.

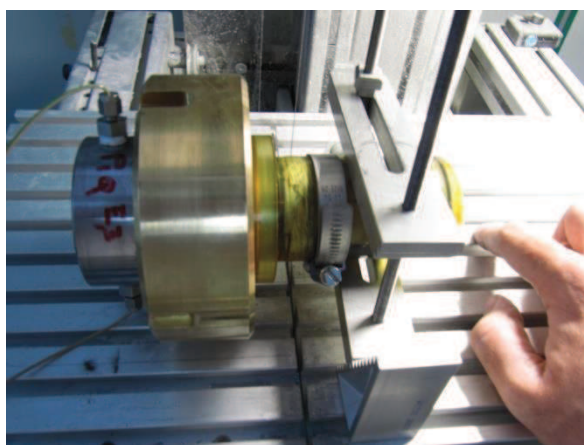


Figure 3.11. Echantillon dans le lyophilisateur, à gauche (étape 6) et découpe du piston inférieur à droite (étape 7)





Figure 3.12. Echantillon avant réalisation des découpes grossières réalisées à la scie à fil, à gauche (étape 8) et échantillon non résiné avant découpes fines dans la BAG, à droite (étape 9)

La résine utilisée ici est de la résine Epoxy, prise longue (12 heures), commercialisée par Struers.

L'utilisation d'éthanol est préférée à celle de l'eau pour les étapes de découpes fines et de polissage des sections polies afin d'éviter un échauffement des phases, une déstructuration de l'argilite et de limiter au maximum l'apport d'oxygène aux interfaces.

### 3.3.3.2 Détails des techniques d'observation et d'analyse des phases solides

Dans cette partie sont décrits l'ensemble des techniques de caractérisation des phases solides utilisées (tableau 3.11), permettant une description globale puis locale des interfaces. Le microscope optique a été utilisé pour obtenir une vision d'ensemble des interfaces.

Tableau 3.11. Techniques envisagées

Analyses structurales	MEB
	Tomographie aux rayons X
	Autoradiographie
Analyses chimiques	MEB/EDS
	Raman
	Microdiffraction X
	Microfluorescence X

Les interfaces observées sont les suivantes (figure 3.13) :

- Les interfaces fer pulvérulent/argilite avec et sans hétérogénéités, en coupes longitudinales ;
- Les interfaces fer massif/argilite en coupes longitudinales (CL) et transversales (CT).

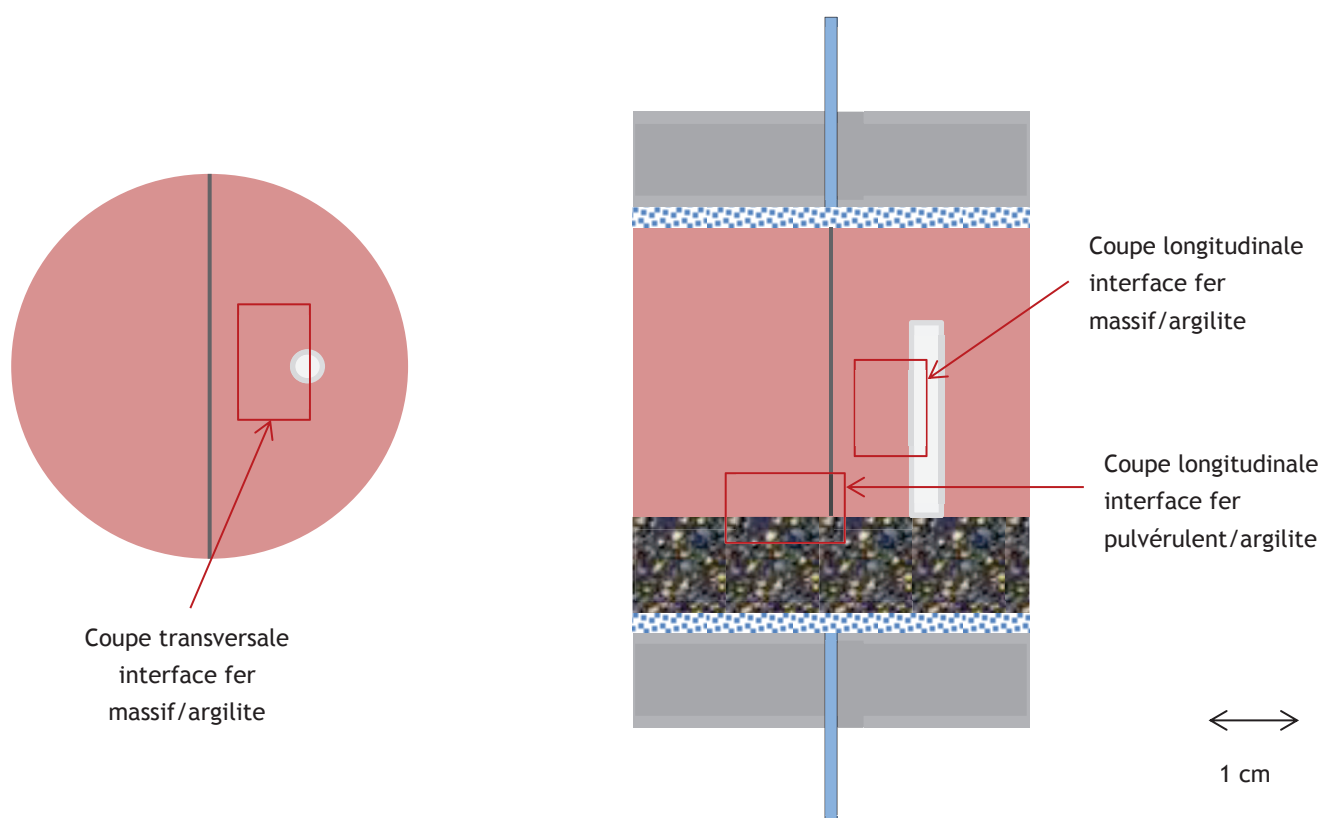


Figure 3.13. Détails des interfaces observées par les différentes techniques

### 3.3.3.2.1 Le microscope optique

L'utilisation du microscope optique permet de réaliser une première observation des interfaces en coupe transversale et longitudinale. L'appareil utilisé est un microscope Olympus (4 objectifs, grossissement 5, 10, 20 et 50).

### 3.3.3.2.2 Le microscope électronique à balayage (MEB)

Les objectifs de la caractérisation à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB) sont multiples :

- identifier les zones de transformation dans les matériaux et mesurer leur épaisseur ;
- identifier les enrichissements et appauvrissements élémentaires des zones perturbées ;
- réaliser des profils élémentaires de l'interface vers la zone saine ;
- identifier les phases en présence, minéraux primaires et phases néoformées.

Les échantillons observés au MEB sont principalement des sections polies métallisées au carbone (108CARBON/A, recouvrement carbone de 10 à 15 nm).

Deux MEB ont été utilisés pour ces caractérisations : un MEB/FEG JSN-7001 F de la marque Jéol et un second MEB Hitachi S3500N. Chacun d'entre eux est couplé à un système d'analyse par spectrométrie aux rayons X (EDS) à dispersion d'énergie associé à un logiciel d'acquisition d'analyses, respectivement IdFix et Esprit. Dans les deux cas, la tension d'accélération est de 15 keV et la distance de travail, respectivement 10 mm et 16 mm.

La démarche suivante est la suivante (figure 3.14) :

- imagerie à des grossissements de plus en plus importants ;
- cartographie EDS élémentaire (temps d'acquisition 30 minutes) ;

- profils élémentaires, analyses chimiques moyennées sur une aire rectangulaire dont la longueur est parallèle à l'interface fer pulvérulent/argilite ou fer massif/argilite. Les aires sont accolées les unes aux autres, le pas toujours le même ;
- pointés locaux pour microanalyses chimiques (temps d'acquisition 60 secondes).

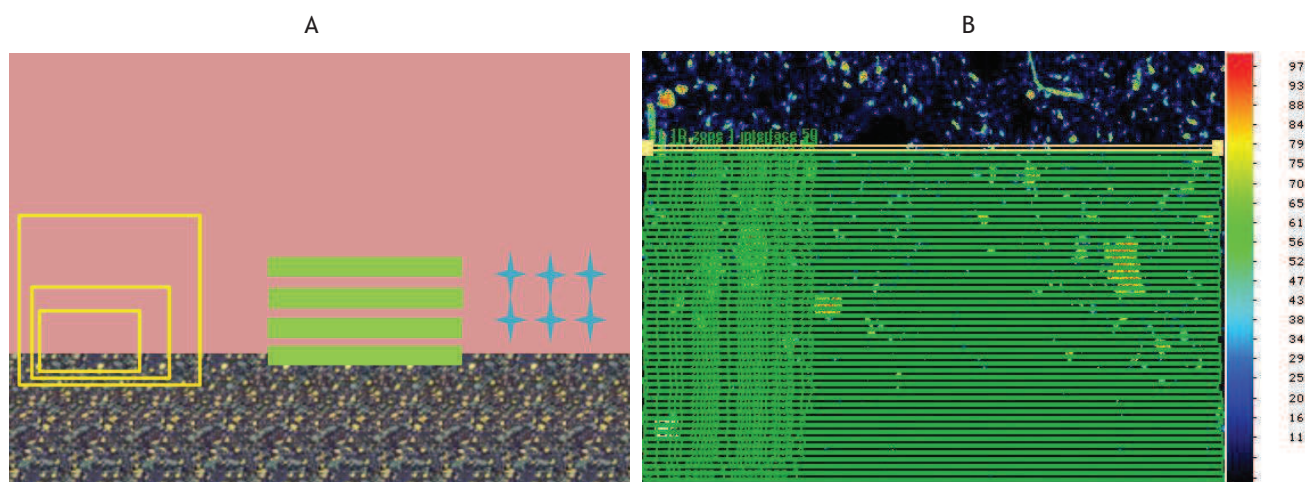


Figure 3.14. Schéma de la méthodologie utilisée pour les analyses des interfaces (fer en noir, argilite en rose) au MEB, grossissement de plus en plus élevé en jaune, profil élémentaire d'évolution en vert et pointés en bleu (A) et exemple de spectre réalisé parallèlement à l'interface fer pulvérulent/argilite (cartographie MEB)

La zone fer pulvérulent à la fin des essais en cellule de percolation (broyée et non résinée) a également été observée après recouvrement or/palladium afin d'observer la formation d'un éventuel biofilm. La tension d'accélération est dans ce cas de 2 keV.

Il convient de noter que les analyses MEB/EDS sont dépendant de la méthode de quantification utilisée et ne sont pas représentative de la composition réelle de l'argilite, le carbone n'étant pas pris en compte car c'est un élément léger contenu dans la couche de métallisation et également dans la résine.

### 3.3.3.2.3 La microspectrométrie Raman

La spectroscopie Raman est utilisée principalement ici pour identifier les phases néoformées, notamment les produits de corrosion (PC) et les carbonates. La spectroscopie Raman est basée sur l'effet Raman qui correspond à la diffusion inélastique de la lumière. Dans le cas d'une molécule irradiée par une onde électromagnétique de fréquence  $\nu$  :

- une partie de la lumière est absorbée,
- une partie est diffusée : elle peut être diffusée avec la même fréquence (diffusion élastique ou de Rayleigh) ou avec une fréquence différente (diffusion Raman).

Cette technique met en jeu deux états d'énergie vibrationnels et rotationnels d'une molécule permettant de récupérer des informations sur sa structure. Le spectre Raman est un ensemble de raies d'intensités variables dont les positions correspondent aux vibrations dans le solide.

L'appareil utilisé est un Invia Reflex de la marque Renishaw, équipé d'un laser émettant à 532 nm. Ce dernier est focalisé à l'aide d'un microscope optique permettant l'analyse d'une surface de  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ , à l'objectif 100. La composante de diffusion Rayleigh est retirée du signal Raman grâce à un filtre Edge. La combinaison de la distance focale, du réseau (2400 traits) et du CCD assure une résolution spectrale de  $2 \text{ cm}^{-1}$ . La calibration en énergie est effectuée à l'aide d'un cristal de silicium à  $520,5 \text{ cm}^{-1}$ . L'acquisition des données et leur traitement est effectué via le logiciel Wire.

Afin de préserver les phases en présence de l'oxydation pendant les analyses, l'échantillon est placé dans une cellule Raman (figure 3.15). La fenêtre en verre permet le passage du laser, cependant il est nécessaire de procéder à un ajustement de la puissance du faisceau et de la focalisation.



Figure 3.15. Cellule Raman, dispositif permettant d'éviter l'oxydation des phases pendant les analyses Raman

#### 3.3.3.2.4 La microdiffraction de rayons X

La microdiffraction de rayons X est une technique analytique fondée sur le rayonnement X, qui a permis ici l'identification des phases néoformées aux interfaces.

Les détails du dispositif sont décrits par (SAHEB, 2009). Le montage de l'anode est utilisé ici, en rasant sur un matériau solide massif (et non en transmission). Il permet d'obtenir un faisceau de rayons X de taille  $500\ \mu\text{m}$  de long  $\times$   $50\ \mu\text{m}$  de hauteur, sur une section polie (et non une lame mince). L'information obtenue est donc une information moyennée sur la surface du faisceau. De ce fait, les pointés ont été réalisés parallèlement à l'interface.

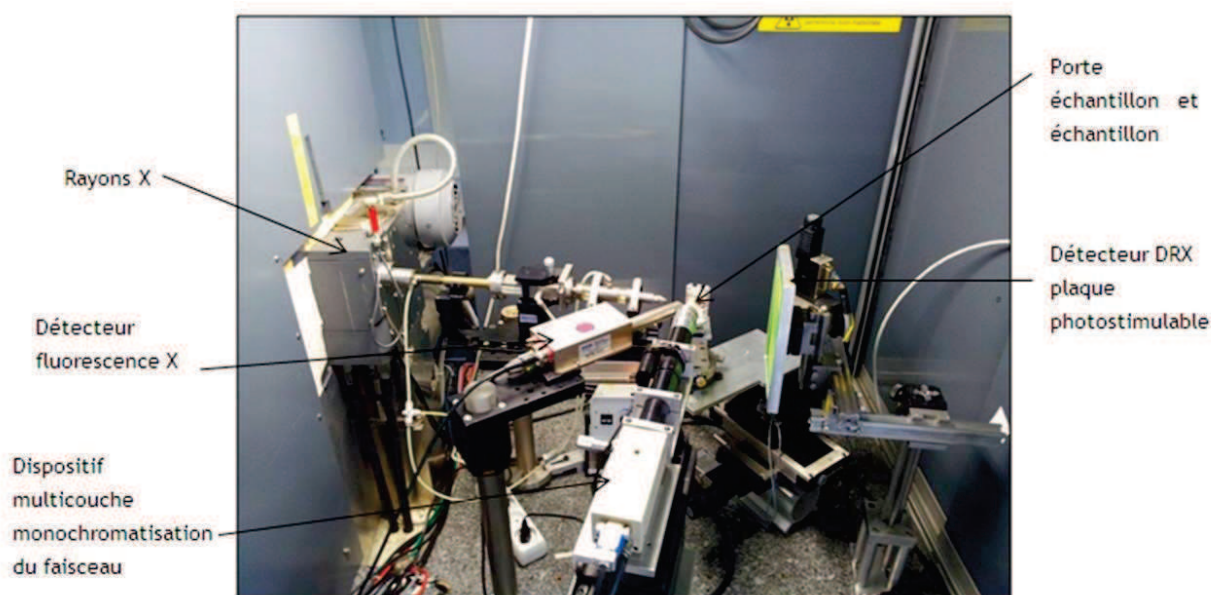


Figure 3.16. Photographie du montage rasant de  $\mu\text{DRX}$  (anode molybdène)



Figure 3.17. Réalisation de pointés parallèles à l'interface réalisé en montage rasant, à gauche et exemple de cliché de diffraction obtenu sur l'image plate en montage rasant, à droite

#### 3.3.3.2.5 La tomographie par absorption de rayons X

La tomographie par absorption de rayons X est une technique non destructive permettant la reconstruction d'un objet en 3D à partir d'images en coupe de cet objet. Ces images sont obtenues comme suit : les interactions entre un faisceau de rayon X et la matière génère (dans toutes les directions) un nouveau rayonnement transmis à des détecteurs X qui est ensuite enregistré. Les données acquises sont collectées suivant des orientations multiples grâce auxquelles une image numérique est calculée et reconstruite mathématiquement en niveaux de gris (ou de couleurs) traduisant point par point le coefficient d'atténuation local du faisceau incident. Ici, c'est le logiciel Aviso qui est utilisé pour cette reconstruction.

Cette technique de caractérisation structurale de l'échantillon permet d'apporter des éléments de réponse sur la répartition et la propagation du front d'altération en fer dans l'argilite.

## 3.4 OUTILS NUMERIQUES

Cette section présente la démarche numérique adoptée, les codes de calculs chimie/transport utilisés afin de simuler des processus locaux ou à l'échelle de la cellule, et les données thermodynamiques et cinétiques sélectionnées.

### 3.4.1 OBJECTIFS ET DEMARCHE

L'objectif principal des modélisations est de mieux comprendre les processus réactionnels en jeu aux interfaces entre les matériaux métalliques et argileux, à les hiérarchiser, mais également d'affiner les paramètres réactionnels du système. Les modèles sont validés par les données expérimentales :

- évolution chimique des fluides de sortie ;
- modifications minéralogiques (épaisseurs perturbées, altérations et phases néoformées).

Il s'agira ici de réaliser des modélisations aux échelles de temps expérimentales et non, sur le long terme caractéristique du stockage de déchets radioactifs.



### 3.4.2 LES CODES CHESS ET HYTEC, APPROCHE FONDAMENTALE

#### 3.4.2.1 Le code géochimique CHESS

Le code CHESS (« Chemical Equilibrium of Species and Surfaces ») utilisé pour établir les modèles de composition chimique est un modèle de spéciation chimique développé par l'Ecole des Mines ParisTech (VAN DER LEE AND DE WINDT, 2000). C'est un code de spéciation qui permet de calculer l'état de solutions aqueuses complexes, à l'équilibre ou sous contraintes cinétiques, en prenant en compte des centaines d'espèces aqueuses et de minéraux, d'oxydes, des colloïdes organiques ou inorganiques, des gaz et les processus d'adsorption. Les réactions considérées ici sont principalement les réactions de précipitation/dissolution des phases minérales (à l'équilibre ou sous contrôle cinétique), d'oxydo-réduction, d'échange ionique et de sorption. Les calculs s'appuient sur une base de données thermodynamiques, regroupant toutes les données nécessaires à la résolution des calculs thermodynamiques : espèces de bases, espèces aqueuses, minéraux et espèces gazeuses.

#### REGLE DES PHASES DE GIBBS

La règle des phases de Gibbs relie le nombre de constituants chimiques en solution,  $C$ , avec le nombre de phases à l'équilibre,  $P$ , par la relation :

$$V = C + 2 - P$$

où  $V$  représente le nombre de degrés de liberté (ou variance). A pression et température fixées, ce qui est le cas dans les modèles présentés ci-après, cette relation devient :

$$V = C - P$$

Tout équilibre se traduisant par une variance nulle, cette règle est à la base de tout modèle d'équilibre eau/roche.

#### EQUILIBRES CHIMIQUES, PRECIPITATION, DISSOLUTION ET CONTROLE CINETIQUE

Les réactions de dissolution et de précipitation de minéraux figurent parmi les processus centraux en jeu dans les roches argileuses, en particulier en termes de régulation de pH et de potentiel d'oxydo-réduction. L'équilibre d'un minéral avec une solution est décrit par une loi d'action de masse :

$$A_{n_a} B_{n_b} = n_a A + n_b B$$

$$K_S = (A)^{n_a} (B)^{n_b} = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}}$$

où  $K_S$  désigne la constante d'équilibre (les activités sont notées entre parenthèses dans le présent document). Le produit des activités des ions, noté  $Q$ , permet de définir l'indice de saturation,  $IS$  :

$$IS = \log (Q/K_S)$$

Un indice de saturation i) nul correspond à l'équilibre thermodynamique, ii) positif correspond à une précipitation de la phase solide (état de sursaturation), iii) négatif correspond à une dissolution (état de sous-saturation).

Les trois autres catégories de réactions chimiques prises en compte sont les réactions acido-basiques (échange de protons), oxydo-réductrices (échange d'électrons) et la fugacité des gaz.

Différentes formulations de corrections d'activité sont disponibles dans CHESS. La formule empirique de Davies tronquée, qui dérive du modèle physico-chimique de Debye-Huckel, est applicable pour des solutions faiblement à modérément minéralisées (force ionique inférieure à 0,5 molal). Les modèles du B-dot et de SIT sont disponibles pour les solutions plus concentrées, en prenant en compte également le changement d'activité de l'eau selon la force ionique. Le modèle de Davis tronqué a été utilisé dans la présente étude.

La vitesse de dissolution ou de précipitation d'un minéral  $M$  est simulée via une loi cinétique de type :

$$\frac{d[M]}{dt} = k A_v \left( \left( \frac{Q}{K_s} \right)^p - 1 \right)$$

avec  $k$  une constante cinétique intrinsèque ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $A_v$  la surface volumique du minéral ( $\text{m}^2 \cdot \text{L}^{-1}$ ) et  $p$  un paramètre empirique généralement égal à 1. Le terme  $\left( \left( \frac{Q}{K_s} \right)^p - 1 \right)$  est apparenté à la notion d'indice de saturation : précipitation si  $Q > K_s$  et dissolution si  $Q < K_s$ .

Les constantes cinétiques publiées dans la littérature sont le plus souvent des constantes de dissolution d'un minéral donné. En première approximation, ces constantes ont été supposées être aussi applicables aux réactions de précipitation. Cependant, la loi cinétique et le terme  $(Q/K_s - 1)$  en particulier introduit une asymétrie entre les processus de dissolution et de précipitation. En effet, le terme  $(Q/K_s - 1)$  varie entre 0 et 1 en dissolution, tandis qu'il peut varier de plusieurs ordres de grandeur en précipitation en fonction de l'état de sursaturation de la solution.

Enfin, la dépendance en température des constantes cinétiques intrinsèques est ici indispensable. Cette dépendance est introduite via une loi d'Arrhenius :

$$k = A \cdot e^{\left( \frac{E_a}{RT} \right)}$$

avec  $E_a$  l'énergie d'activation,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température en K.

#### ECHANGE D'IONS

Les réactions d'échanges ioniques sont particulièrement importantes pour les minéraux argileux : en particulier, les smectites et les illites présentent un déficit de charges positives dans leur système cristallin, compensé par la présence de cations dans l'espace interfoliaire de ces minéraux argileux, qui peuvent s'échanger avec les cations en solution. La capacité d'échange cationique, notée CEC, se définit comme la quantité de charges positives pouvant être sorbées. La loi d'action de masse de l'échange entre un ion  $\text{Na}^+$  fixé et un ion  $\text{K}^+$  en solution est décrite ci-dessous :

$$\text{Na}_{\text{fixé}}^+ + \text{K}_{(\text{aq})}^+ \rightarrow \text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{K}_{\text{fixé}}^+ \quad K_{\text{Ca/Na}} = \frac{a_{\text{Na}} \cdot (a_{\text{Na}})^i}{(a_{\text{K}})^i \cdot a_{\text{I}}}$$

La convention de Gaines-Thomas définit l'activité des sites de sorption comme étant :

$$a_{X_i \equiv I} = \gamma \cdot \frac{\text{meq/kg}}{\sum_j \text{meq}_{X_j \equiv I} / \text{kg}} = \gamma \cdot \beta_{X_i \equiv I}$$

avec :

- $\gamma$  le coefficient correcteur d'activité, généralement égal à 1 ;
- $\beta_{X_i \equiv I}$  la fraction équivalente selon la convention de Gaines-Thomas.

La loi d'action de masse devient donc (avec  $\gamma=1$ ) :

$$K_{\text{Ca/Na}}^{G.T.} = \frac{\beta_{X_i \equiv \text{Ca}} \cdot (a_{\text{Na}})^i}{(\beta_{X \equiv \text{Na}})^i \cdot a_{\text{Na}}}$$

Le coefficient d'activité des espèces en solution peut être estimé par plusieurs modèles (Debye-Huckel, Davies, etc.). Il n'y a par contre aucun consensus sur les activités des sites de sorption. La convention de Gaines Thomas présentée ci-dessus utilise les fractions équivalentes sans correcteur d'activité et la constante thermodynamique est alors appelée coefficient de sélectivité. Un modèle d'échange d'ions n'est valide que si la sorption considérée est réversible.

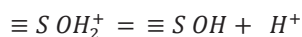
CHESS utilise un formalisme de loi d'action de masse classique où est prise en compte une concentration de sites  $[X_i \equiv I]$ . Pour les échanges d'ion monovalents, les constantes de sélectivité sont inchangées. Lorsqu'il s'agit d'un échange où entre en jeu un ion bivalent, on a alors :

$$K_{\text{Ca/Na}}^{\text{Chess}} = \frac{K_{\text{Ca/Na}}^{G.T.}}{2 \cdot \text{CEC}}$$

où la CEC est exprimée en mol/kg d'eau.

#### LA COMPLEXATION DE SURFACE

Les réactions de sorption par complexation de surface sont dues à l'interruption du réseau cristallin des phases argileuses et des oxydes à l'interface solide/solution qui génère des groupes fonctionnels hydroxylés de surface tels que =Al-OH ou =Fe-OH. Ces groupes de surfaces sont réactifs vis-à-vis de la solution en termes de réactions acide/base et de sorption, par exemple :



La constante d'équilibre correspondante va être dans ce cas le produit d'une constante intrinsèque, liée au type de site et d'ion en interaction, et d'un terme d'interaction électrostatique, stabilisant ou déstabilisant selon l'état de charge de la surface. Dans cette étude, seule la sorption sur les phases argileuses sont prises en compte par un modèle non électrostatique.

#### 3.4.2.2 Le code couplé chimie/transport HYTEC

Le code HYTEC est un code développé par l'Ecole des Mines Paristech (VAN DER LEE ET AL., 2003). Le code CHESS, précédemment décrit contrôle l'ensemble des réactions chimiques. Le transport est simulé par le module R2D2. Ce module est codé en éléments finis et permet de réaliser les calculs en une ou deux dimensions, en transport diffusif et convectif. Le module de transport R2D2 est couplé au module de chimie CHESS selon une approche séquentielle itérative.

#### EQUATION DE TRANSPORT REACTIF

L'équation de base du transport réactif, ou couplé chimie/transport, s'écrit comme suit :

$$\frac{\partial \omega C_i}{\partial t} + \frac{\partial \omega \bar{C}_i}{\partial t} = \text{div} \left( (D(\omega) \overrightarrow{\text{grad}} C_i) - C_i \overrightarrow{U} \right)$$

avec :

- $C_i$  et  $\bar{C}_i$  : les concentrations mobiles en solution et les concentrations fixées (sorption, échange d'ions, phases solides) ;
- $U$  : la vitesse de Darcy, calculée par HYTEC en régime transitoire ou permanent, en milieu poreux saturé ou non, selon les systèmes étudiés ;
- $\omega$  : la porosité locale du milieu poreux ;
- $D$  : la somme du coefficient dispersion  $\alpha$  et de la diffusion effective  $D_e$ ,  $D = \alpha U + D_e$ .

La rétroaction de la chimie (dissolution/précipitation) sur la porosité et le coefficient de diffusion n'a pas été explicitement prise en compte dans les simulations, même si un colmatage de la zone de fer pulvérulent a été observé.

#### 3.4.3 DONNEES DE MODELISATION

Cette section décrit l'ensemble des données prises en compte pour construire les modèles d'interactions fer/argile au sein de la cellule, à différentes échelles :

- les données thermodynamiques et les constantes cinétiques ;
- le modèle et les constantes d'échanges cationiques et de sorption du fer.



### 3.4.3.1 Données thermodynamiques

Pour ce travail, la base de données THERMOTDEM développée par le BRGM a été choisie (BLANC ET AL., 2012). Cependant, le couple sulfate/sulfure et le couple CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> a été découplé du potentiel redox, afin de contrôler cinétiquement cette réaction en présence des bactéries BSR à 60 °C. Les constantes thermodynamiques des minéraux pris en compte dans les simulations réalisées dans cette étude sont données au tableau 3.12.

**Tableau 3.12. Constantes thermodynamiques de formation des phases solide considérées dans les simulations extraites de la base Thermotdem, à 60 °C.**

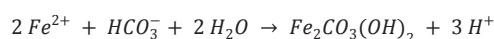
Phase	Formule	Log K (60 °C)
Berthiérine	$0,99 \text{ Al}^{3+} + 2,34 \text{ Fe}^{2+} + 1,34 \text{ H}_4\text{SiO}_4 + 0,33 \text{ Fe}^{3+} + 3,64 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+}_{2,34}\text{Fe}^{3+}_{0,33}\text{Al}_{0,99}\text{Si}_{1,34}\text{O}_5(\text{OH})_4 + 8,64 \text{ H}^+$	-22,95
Calcite	$\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}^+$	-1,34
Calcite strontiée	$0,975 \text{ Ca}^{2+} + 0,025 \text{ Sr}^{2+} + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{Ca}_{0,975}\text{Sr}_{0,025}\text{CO}_3 + \text{H}^+$	-1,34
Chukanovite	$2 \text{ Fe}^{2+} + \text{HCO}_3^- + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 + 3 \text{ H}^+$	-10,56 <sup>(1)</sup>
Cronstedtite	$\text{Al}^{3+} + 2 \text{ Fe}^{2+} + 2 \text{ H}_4\text{SiO}_4 + \text{Fe}^{3+} + 5 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}\text{AlSiO}_5(\text{OH})_4 + 10 \text{ H}^+$	-21,24
Fer métal	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe} + 2 \text{ H}^+$	-500 <sup>(2)</sup>
Greenalite	$3 \text{ Fe}^{2+} + 2 \text{ H}_4\text{SiO}_4 + 1 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 6 \text{ H}^+$	-18,53
Illite	$2,35 \text{ Al}^{3+} + 0,85 \text{ K}^+ + 0,25 \text{ Mg}^{2+} + 3,4 \text{ H}_4\text{SiO}_4 \rightarrow \text{K}^{+}_{0,35}\text{Mg}^{2+}_{0,25}\text{Al}_{2,35}\text{Si}_{3,4}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 8,4 \text{ H}^+ + 1,6 \text{ H}_2\text{O}$	-6,18
Kaolinite	$2 \text{ Al}^{3+} + 2 \text{ H}_4\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 6 \text{ H}^+$	-3,35
Mackinawite	$\text{Fe}^{2+} + \text{HS}^- \rightarrow \text{FeS} + \text{H}^+$	3,77
Magnétite	$2 \text{ Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+} + 4 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8 \text{ H}^+$	-6,39
Montmorillonite-MgCa	$0,34 \text{ Mg}^{2+} + 0,17 \text{ Mg}^{2+} + 1,66 \text{ Al}^{3+} + 4 \text{ H}_4\text{SiO}_4 \rightarrow \text{Ca}^{2+}_{0,17}\text{Mg}^{2+}_{0,34}\text{Al}_{1,66}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 6 \text{ H}^+ + 4 \text{ H}_2\text{O}$	-1,42
Hydroxyde de Fe <sup>(II)</sup>	$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2 \text{ H}^+$	-11,24
Pyrite	$0,25 \text{ H}^+ + 0,25 \text{ SO}_4^{2-} + \text{Fe}^{2+} + 1,75 \text{ HS}^- \rightarrow \text{FeS}_2 + \text{H}_2\text{O}$	21,70
Quartz	$\text{H}_4\text{SiO}_4 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$	3,347
Sidérite	$\text{Fe}^{2+} + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{FeCO}_3 + \text{H}^+$	0,827

(1) Valeur introduite dans cette étude, cf. calculs ci-dessous. (2) Valeur très faible pour maintenir le fer métal sous contrôle cinétique uniquement.

Pour les besoins spécifiques de l'étude, elle a été complétée par de nouvelles phases dont les détails sont donnés ci-après.

#### CAS PARTICULIER DE LA CHUKANOVITE

La variation avec la température de la constante d'équilibre de la chukanovite n'est pas disponible dans la littérature. Cette donnée a été calculée à 25 °C à partir de l'énergie libre de formation donnée par AZOULAY ET AL. (2012) égale à -1171,5 kJ.mol<sup>-1</sup>. La log K<sub>Chukanovite</sub> à 25 °C, calculée via les deux formules ci-dessous est égale à -12.734.



$$\Delta_r G^0 = \sum \alpha_i \cdot \Delta_r G^0_{\text{produit}} - \sum \alpha_i \cdot \Delta_r G^0_{\text{réactif}}$$

$$K_S = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}}$$

Le diagramme ci-dessous est calculé avec la constante calculée à 25 °C (figure 3.18). Il est bien en accord avec le diagramme donné par AZOULAY ET AL. (2012), le domaine de stabilité de la chukanovite est similaire. Il convient cependant de noter que la chukanovite est une phase métastable en présence de sidérite et de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Cependant, en l'absence de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  la chukanovite est la phase prédominante pour des pH élevés variant entre environ 12 et 13.

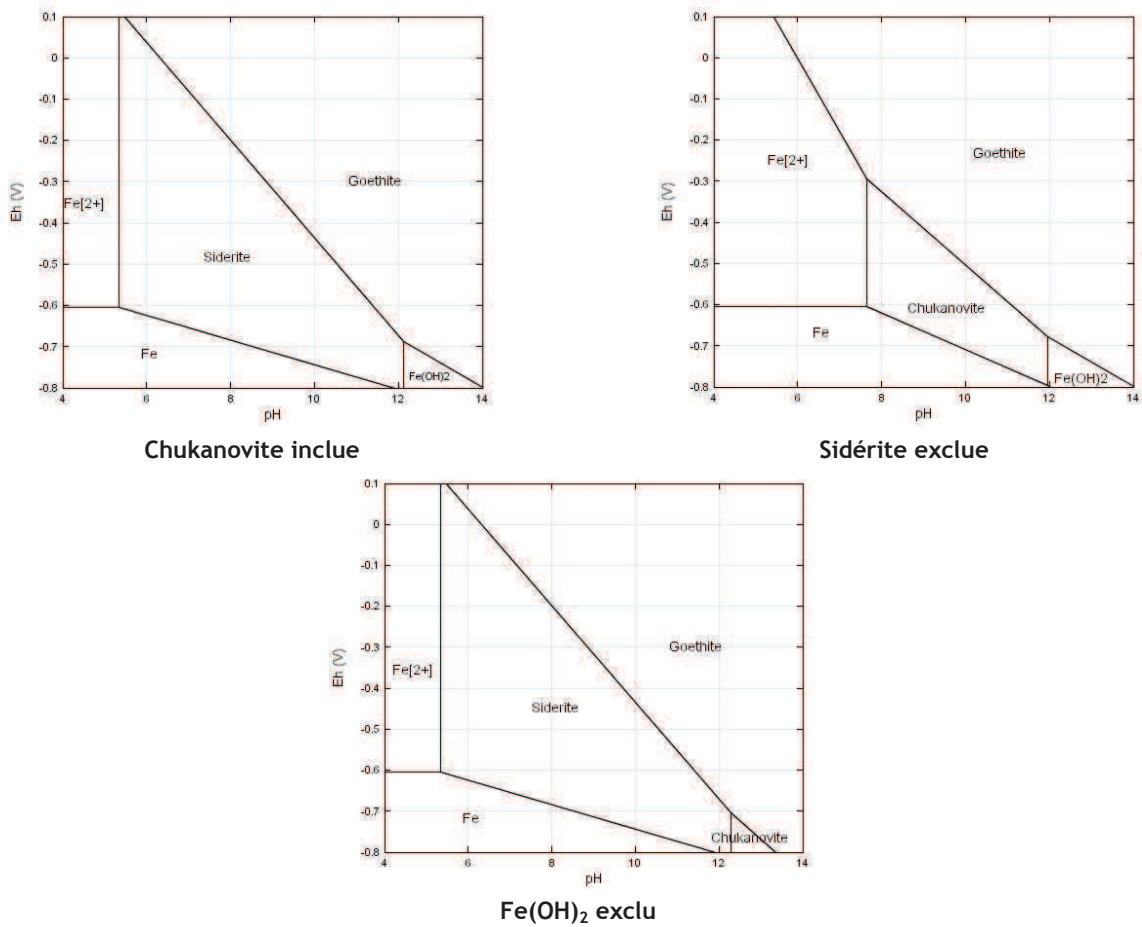


Figure 3.18. Diagramme de Pourbaix du système  $\text{Fe}/\text{C}/\text{H}_2\text{O}$  calculé avec le code CHESS à 25 °C (concentration en fer totale :  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et activité en carbonates :  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) (Hématite exclue).

La constante à 60 °C a ensuite été estimée à partir de la constante à 25 °C en faisant l'hypothèse que la chukanovite est une solution solide composée de 50 % de sidérite et de 50 % d'hydroxyde de  $\text{Fe}^{(II)}$  pour déterminer le différentiel en  $\log K$  entre 25 et 60 °C.

Dans le cas d'une solution solide supposée idéale  $\text{AB}_x\text{C}_{(1-x)}$  de deux minéraux nommés AB et AC ayant en commun l'élément A dans la même proportion, la constante d'équilibre peut être calculée grâce à la formule suivante :

$$\log K = x_{AB} \log K_{AB} + x_{AC} \log K_{AC} + x_{AB} \log x_{AB} + x_{AC} \log x_{AC}$$

où  $X_{AB}$  représentent la fraction molaire du minéral AB et  $X_{AC}$  la fraction molaire du minéral AC.

La chukanovite contient deux  $\text{Fe}^{2+}$ , tandis que la sidérite et l'hydroxyde ferreux n'en contiennent qu'un. Par la formule ci-dessus, la valeur de  $\frac{\log K_{\text{Chukanovite}}}{2}$  est donc calculée puis multipliée par 2.

1. La valeur à 25 °C du  $\log K_{\text{Chukanovite}}$  de la chukanovite est -12,734 au formalisme CHESS.
2. La valeur calculée à 25 °C en faisant l'hypothèse d'une solution solide de sidérite et d'hydroxyde de fer est -13,182. Par comparaison avec la valeur de la littérature, cette méthode sous-estime la constante de 0,448.
3. La constante à 60 °C est calculée par la méthode des solutions solides, la valeur de -11,012 est obtenue.

4. Le delta de 0,448 calculé à 25 °C est ajouté à la valeur calculée.

Le  $\log K_{\text{Chukanovite}}$  de la chukanovite est donc estimé à **-10,564** à 60 °C.

La figure 3.18 présente les diagrammes de Pourbaix du système fer/carbonates identiques à ceux de la figure 3.17 mais tracés pour une température de 60°C. La chukanovite est également métastable tandis que les diagrammes de Pourbaix sont similaires à ceux tracés à 25 °C. Ceci valide alors le calcul de la constante d'équilibre de la chukanovite à 60 °C

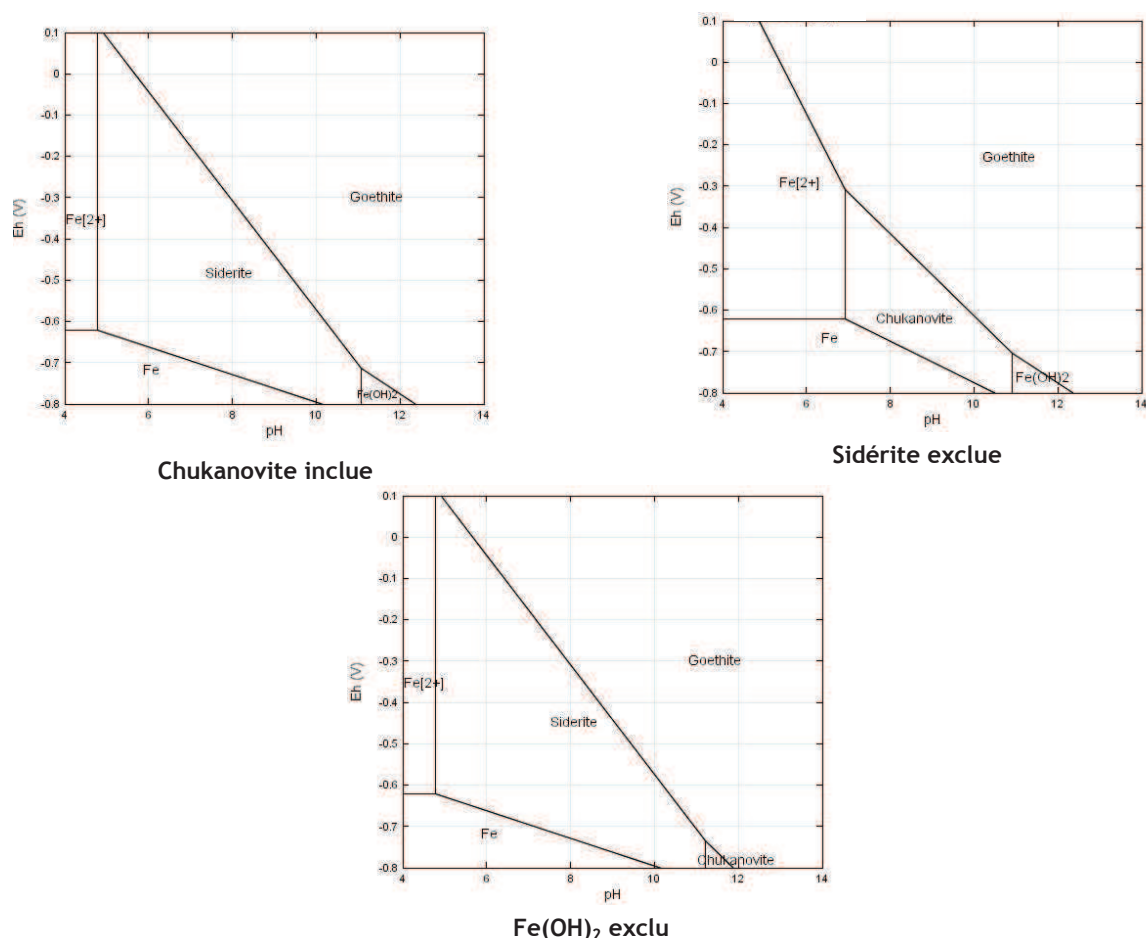


Figure 3.19. Diagramme de Pourbaix du système Fe/C/H<sub>2</sub>O calculé avec le code CHESS à 60°C (concentration en fer totale : 10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup> et activité en carbonates : 0,1 mol.L<sup>-1</sup>) (Hématite exclue).

#### CAS PARTICULIERS DE LA CALCITE STRONTIÉE

La calcite strontiée est une phase ajoutée à la base de données afin de simuler au mieux les observations expérimentales. Sa formule s'écrit : Ca<sub>0,975</sub>Sr<sub>0,025</sub>CO<sub>3</sub>

Au vue de la faible modification la stœchiométrie engendrée par le remplacement de calcium par du strontium pour la calcite strontiée, la constante thermodynamique de formation a été prise identique à celle de la calcite.

A titre d'exemple, le diagramme de Pourbaix ci-dessous (figure 3.20) a été réalisé avec la base Thermoddem et le code CHESS afin de vérifier que cette base est adaptée à la description des interfaces. Le diagramme réalisé est bien en adéquation avec les observations et le diagramme réalisé avec la EQ3/6 et ceux rencontrés dans la bibliographie (CHIVOT, 1999).

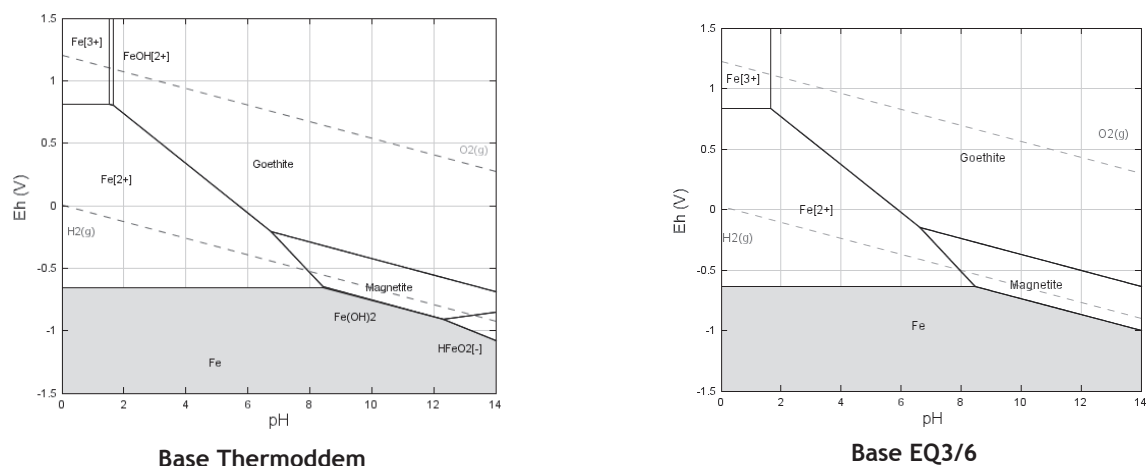


Figure 3.20. Diagramme de Pourbaix du système Fe/H<sub>2</sub>O à 60 °C réalisé avec la base de données Thermoddem à gauche et la base de données EQ3/6, à droite (concentration totale fer 10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup>) (Hématite exclue).

### 3.4.3.2 Données cinétiques

L'ensemble des constantes cinétiques relatives aux phases minérales considérées dans les simulations est donné ci-dessous (tableau 3.13). Ces constantes sont valables pour des pH dans la gamme pH 7 - pH 9, gamme de pH mesurée dans les expériences. Elles ont été considérées comme un point de départ raisonnable pour une première série de simulations.

Tableau 3.13. Paramètres cinétiques des phases minérales considérées dans les simulations.

Phase	Log k 25 °C (mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	p	E <sub>a</sub> (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Surface spécifique As ou surface fixe Av	Références/remarques
Calcite	-8	1	25	As = 2.10 <sup>-2</sup> m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	(PALANDRI ET AL., 2004)
Calcite strontiée	-8	1	25	Surface de la calcite primaire	Valeur identique à celle de la calcite
Chukanovite	-8	1	25	Surface du fer métal ou Av = 5.10 <sup>-2</sup> m <sup>2</sup> .L <sup>-1</sup>	Valeur identique à celle de la calcite
Fer métal	-9 & -10	1	-	As = 5.10 <sup>-1</sup> m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> (poudre) et 2.10 <sup>-4</sup> m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> (barreau)	Valeur à 60 °C déduite des présentes expériences
Greenalite	-14.5	1	50	Surface de la montmorillonite ou Av = 5.10 <sup>-2</sup> m <sup>2</sup> .L <sup>-1</sup>	Valeur identique à la montmorillonite
Illite	-15		70	As = 2,5.10 <sup>1</sup> m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	(PALANDRI ET AL., 2004; ROZALEN ET AL., 2008)
Kaolinite	-14	1	22,5	As = 2,5.10 <sup>1</sup> m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	(BILDSTEIN ET AL., 2006)
Mackinawite	-9	1	30	Av = 5.10 <sup>-2</sup> m <sup>2</sup> .L <sup>-1</sup>	(RICKARD AND LUTHER, 2007)
Magnétite	-11	0,1	20	Surface du fer métal	(PALANDRI ET AL., 2004; MARTY ET AL., 2010), pour la valeur de p, qui court-circuite l'effet amplificateur du terme Q/Ks et forte sursaturation
Montmorillonite-MgCa	-15	1	50	As = 2,5.10 <sup>1</sup> m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	(PALANDRI ET AL., 2004; ROZALEN ET AL., 2008)
Pyrite	-14	1	50	As = 10 <sup>-1</sup> m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	(RICKARD AND LUTHER, 2007), précipitation interdite dans les calculs avec bactéries
Quartz	-14	1	90	As = 10 <sup>-2</sup> m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	(PALANDRI ET AL., 2004)
Sidérite	-8	1	25	Surface du fer métal ou Av = 5.10 <sup>-2</sup> m <sup>2</sup> .L <sup>-1</sup>	(DUCKWORTH AND MARTIN, 2004)

Les surfaces réactives cinétiquement des phases primaires ont été définies dans les fichiers d'entrée de HYTEC sous la forme de surface spécifique ; la surface volumique d'un minéral donné étant calculée comme le produit de cette surface spécifique par la concentration du minéral. La surface spécifique de la fraction argileuse globale, mesurée par

BET (DEVOL-BROWN *ET AL.*, 2007), a été assignée à l'ensemble des minéraux argileux, soit  $25 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Les surfaces spécifiques de la calcite et du quartz ont été estimées en supposant des sphéroïdes de taille d'une centaine de microns. La surface spécifique des cristaux de pyrite varie de  $0,01 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  (cristaux cubique) à  $10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  (framboïdes) dans la littérature. Une valeur moyenne basse de  $0,1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  a été supposée dans les calculs. Les phases primaires peuvent aussi précipiter comme phase secondaire avec les mêmes paramètres cinétiques.

La surface spécifique des minéraux secondaires a été définie de deux manières, soit égale à :

- la surface des minéraux primaires sur laquelle les minéraux secondaires sont les plus susceptibles de se former (le fer pour la magnétite, la chukanovite et la sidérite ; les phases argileuses pour la greenalite et les autres silicates de fer secondaires) ;
- une surface fixe de  $500 \text{ m}^2.\text{L}^{-1}$  sur l'ensemble du maillage ou système, ceci afin de ne privilégier aucune phase.

### 3.4.3.3 Constantes d'échange cationique et de complexation de surface

#### MODELE D'ECCHANGE CATIONIQUE

Le modèle d'échange retenu est basé sur le modèle introduit par TREMOSA *ET AL.* (2011) où trois sites d'échanges sont portés par l'illite, les sites  $X_p$ ,  $X_{ii}$  et  $K_{fes}$ , et un seul, le site Z par la smectite. Les répartitions des sites de l'illite provenant du modèle de TREMOSA *ET AL.* (2011) sont de 79,75 %, 20 % et 0,25 % respectivement pour les sites  $X_p$ ,  $X_{ii}$  et  $K_{fes}$ .

Il a été considéré dans les calculs que le processus d'échange cationique était porté exclusivement par l'illite et l'interstratifié illite/smectite (70 % illite et 30 % smectite), représentant respectivement 39,35 % et 10,65 % en masse totale de l'argilite de Tournemire (TREMOSA *ET AL.*, 2011). Les CEC de l'illite et de la smectite pure ont été respectivement prises égales à 20 et 75 meq/100g (APPELO AND POSTMA, 2005). Ces valeurs permettent d'estimer la CEC de la roche de Tournemire à 2,65 mol/L, avec une contribution de l'illite et de la smectite respectivement de 1,30 et 1,35 mol/L. Pour ces calculs, la masse volumique apparente de l'argilite de Tournemire est prise égale à  $2750 \text{ kg.m}^{-3}$  et la porosité à 9,5 %. Enfin, les constantes de réactions d'échange d'ions utilisées dans le modèle ont été corrigées de la CEC (mol/kg d'eau) de chaque site nécessaire au formalisme CHESS. Les données sont résumées dans le tableau 3.14. Enfin, il convient de noter que les constantes d'échanges sont données à 25 °C et non à 60 °C. Aucune donnée n'a été trouvée dans la littérature pour cette température plus élevée.

Tableau 3.14. Modèle d'échange cationique, réactions d'échange et constantes associées.

Echangeur	Site	Réaction d'échange	Log K 25°C Gaines Thomas	Référence
Illite	$X_p$	Na/K	1,1	(BRADBURY AND BAEYENS, 2000)
		Na/Ca	1	(BAEYENS AND BRADBURY, 2004)
		Na/Mg	1	(BAEYENS AND BRADBURY, 2004)
		Na/Sr	1,4	(MISSANA <i>ET AL.</i> , 2008)
		Na/Fe	1	Proche de Na/Ca (CHARLET AND TOURNASSAT, 2005)
	$X_{ii}$	Na/K	2,1	(BRADBURY AND BAEYENS, 2000)
	$X_{fes}$	Na/K	2,4	(BRADBURY AND BAEYENS, 2000)
Smectite	Z	Na/K	0,9	(TOURNASSAT <i>ET AL.</i> , 2009)
		Na/Ca	0,6	(TOURNASSAT <i>ET AL.</i> , 2009)
		Na/Mg	0,5	(TOURNASSAT <i>ET AL.</i> , 2009)
		Na/Sr	0,2	(TOURNASSAT <i>ET AL.</i> , 2009)
		Na/Fe	1	Proche de Na/Ca (CHARLET AND TOURNASSAT, 2005)

## MODELE DE COMPLEXATION DE SURFACE

Le modèle de sorption introduit est un modèle triple site, non électrostatique, basé sur celui utilisé par LU ET AL. (2011). Le tableau 3.15 récapitule l'ensemble des données.

*Tableau 3.15. Modèle de sorption du fer triple site sur les phases argileuses, réactions et constantes associées (BRADBURY AND BAEYENS, 2005; LU ET AL., 2011).*

	Réaction	Constante d'équilibre
<b>Site fort</b>	$\equiv S^S OH_2^+ \leftrightarrow \equiv S^S OH + H^+$	-4,5
	$\equiv S^S OH \leftrightarrow \equiv S^S O^- + H^+$	-7,9
	$\equiv S^S OH + Fe^{2+} \leftrightarrow \equiv S^S OFe^+ + H^+$	-0,6
	$\equiv S^S OH + Fe^{2+} + H_2O \leftrightarrow \equiv S^S OFeOH + 2H^+$	-10
	$\equiv S^S OH + Fe^{2+} + 2 H_2O \leftrightarrow \equiv S^S OFe(OH)_2^- + 3H^+$	-20
<b>Site faible 1</b>	$\equiv S^{W1} OH_2^+ \leftrightarrow \equiv S^{W1} OH + H^+$	-4,5
	$\equiv S^{W1} OH \leftrightarrow \equiv S^{W1} O^- + H^+$	-7,9
	$\equiv S^{W1} OH + Fe^{2+} \leftrightarrow \equiv S^{W1} OFe^+ + H^+$	-3,3
<b>Site faible 2</b>	$\equiv S^{W2} OH_2^+ \leftrightarrow \equiv S^{W2} OH + H^+$	-6
	$\equiv S^{W2} OH \leftrightarrow \equiv S^{W2} O^- + H^+$	-10,5



# Chapitre 4 - INTERACTIONS FER/ARGILE : EXPERIMENTATIONS

---

<b>4.1</b>	<b>Suivi chimique des solutions dans les cellules de percolation</b>	<b>99</b>
4.1.1	<i>Suivi chimique des percolats en sortie</i>	100
4.1.2	<i>Suivi chimique des percolats au piquage</i>	103
4.1.3	<i>Suivi de la population bactérienne</i>	104
<b>4.2</b>	<b>Rôle des donneurs d'électrons sur la croissance bactérienne en conditions de stockage</b>	<b>107</b>
<b>4.3</b>	<b>Observations des phases solides après ouverture de la cellule de percolation</b>	<b>110</b>
4.3.1	<i>Caractérisation de l'argilite saine</i>	110
4.3.2	<i>Localisation des interfaces et des perturbations</i>	111
4.3.3	<i>Interface fer pulvérulent/argilite</i>	112
4.3.3.1	Formation de produit de corrosion dans la zone de fer pulvérulent	113
4.3.3.2	Mise en évidence de bactéries au sein de la poudre de fer	117
4.3.3.3	Mise en évidence d'un front de déplétion de calcium dans l'argilite	118
4.3.3.4	Mise en évidence d'une zone transformée d'argilite riche en fer	121
4.3.3.5	Impact de la fissure	123
4.3.3.6	Bilan	124
4.3.4	<i>Interface fer massif/argilite : Faciès 1</i>	125
4.3.4.1	Observations	126
4.3.4.2	Bilan	133
4.3.5	<i>Interface fer massif/argilite : Faciès 2 uniquement en présence de bactéries</i>	134
4.3.5.1	Observations	134
4.3.5.2	Bilan	140
<b>4.4</b>	<b>Survie et activités bactériennes</b>	<b>141</b>
4.4.1	<i>Survie de la population bactérienne pendant la durée de l'expérimentation</i>	141
4.4.2	<i>Migration des bactéries, activité bactériennes localisées</i>	142
<b>4.5</b>	<b>Evaluation des vitesses de corrosion</b>	<b>143</b>
<b>4.6</b>	<b>Synthèse</b>	<b>148</b>





Dans le stockage géologique de déchets radioactifs, les composants métalliques seront soumis à des processus de corrosion, d'intensité variable selon les conditions de l'environnement (oxydantes ou réductrices, saturée ou insaturée, composition chimique de l'eau interstitielle) qui vont provoquer le relâchement de fer en solution. Ce relâchement de fer conduit également à des perturbations chimiques des matériaux argileux (roche hôte, argile gonflante) qu'il convient d'étudier en vue de vérifier que leurs propriétés de confinement ne soient pas altérées. Cependant, depuis peu, de nombreuses études ont mis en évidence l'existence de bactéries capables de se développer en milieu argileux profond. Selon leur métabolisme, ces bactéries sont susceptibles d'influencer les processus de corrosion des matériaux métalliques mis en jeu au sein du stockage, généralement de façon indirecte. Ces microorganismes sont capables d'influencer à la fois les processus anodiques et cathodiques via leur activité métabolique et l'excrétion de substances chimiques, réactives. Or, la corrosion engendrée par les microorganismes est typiquement une corrosion par piqûres, non uniforme à l'interface métal/solution et pourraient entraîner le percement prématuré des composants métalliques et en particulier du conteneur de déchets HA supposé resté étanche pendant une durée de l'ordre millénaire.

Dans les environnements anoxiques, différents groupes bactériens anaérobies peuvent être impliqués dans les processus de corrosion : il s'agit principalement de bactéries sulfato-réductrices (BSR), ferri-réductrices (BRF) et méthanogènes. Les produits de corrosion accumulés à la surface des matériaux métalliques, susceptibles de ralentir les vitesses de corrosion, peuvent être dissouts, ceci engendrant une reprise de la corrosion. Par ailleurs, les microorganismes se développant sous forme de biofilm à la surface des matériaux métalliques peuvent créer localement des conditions physico-chimiques corrosives du fait des conditions physico-chimiques créées localement et de l'alternance de micro-sites aérés et désaérés. Dans tous les cas, la corrosion influencée par les bactéries est une corrosion dont les effets sont difficiles à prévoir car les facteurs environnementaux ont un rôle important (conditions physico-chimiques du milieu, état de surface des matériaux).

Ce chapitre est articulé de la façon suivante :

- dans une première partie, les résultats de suivi chimique des solutions et les caractérisations des phases solides après démantèlement seront décrit ;
- dans une seconde partie les vitesses de corrosion sont évaluées et la survie bactérienne discutée.

Dans chacune des deux parties, l'accent sera mis sur les différences observées avec et sans bactéries.

## 4.1 SUIVI CHIMIQUE DES SOLUTIONS DANS LES CELLULES DE PERCOLATION

Ce paragraphe décrit l'ensemble des résultats obtenus lors du suivi des solutions pendant l'essai ainsi que la caractérisation des solides après arrêt des expérimentations. Deux types de prélèvement de solution ont été réalisés au cours des essais (figure 4.1) :

- des prélèvements continus en sortie de cellule ;
- des prélèvements ponctuels à l'interface fer pulvérulent/argile.

Le suivi chimique des percolats a été réalisé par prélèvement continu en sortie de chaque cellule. Les éléments ont été dosés par ICP-AES et chromatographie ionique.

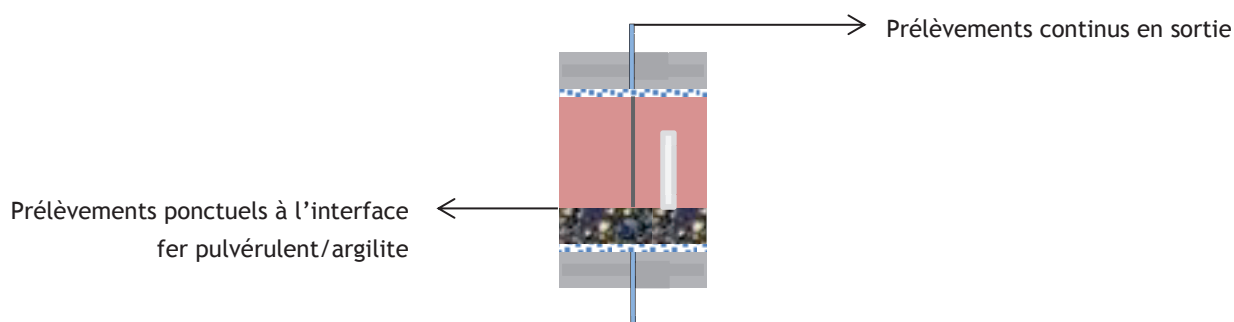


Figure 4.1. Localisation des prélèvements de solution en sortie de cellule et à l'interface fer pulvérulent/argilite.

### 4.1.1 SUIVI CHIMIQUE DES PERCOLATS EN SORTIE

La figure 4.2 présente l'évolution du pH dans chacune des deux cellules, avec et sans bactéries. Le pH de l'eau synthétique (ES) en entrée de cellule est de 7,15. Une forte augmentation du pH est mise en évidence dès les premiers jours de suivi (entre 2 et 5 jours). Le pH fluctue ensuite entre 8 et 8,8 pendant toute la durée de l'essai. Il convient de noter que le pH de la cellule biotique est supérieur de 0,5 unité pH à celui de la cellule abiotique.

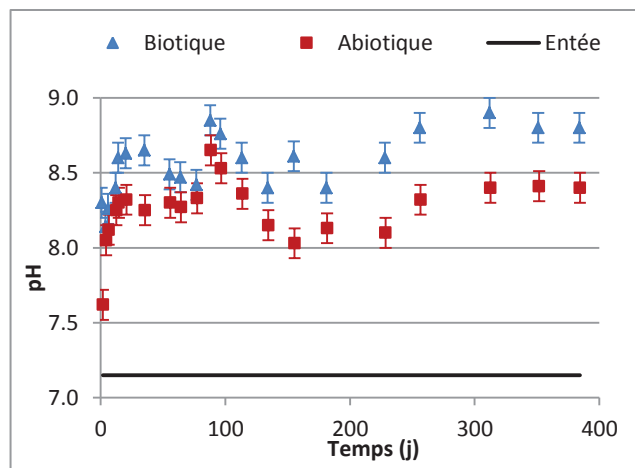


Figure 4.2. Evolution du pH au cours de l'essai dans chaque cellule (la barre d'erreur correspond à la l'incertitude sur la mesure qui de +/- 0,1 unité pH).

La figure 4.3 présente l'évolution de la concentration en fer en sortie de chacune des deux cellules. Cet élément n'est pas introduit dans l'ES et correspond au fer en solution relâché par le fer pulvérulent dans l'expérience et confirme la corrosion de ce dernier. Les concentrations mesurées sont basses pour les deux cellules de l'ordre de  $5.10^{-4}$  mmol.L<sup>-1</sup> et en accord avec les concentrations de fer habituellement mesurées en solution.

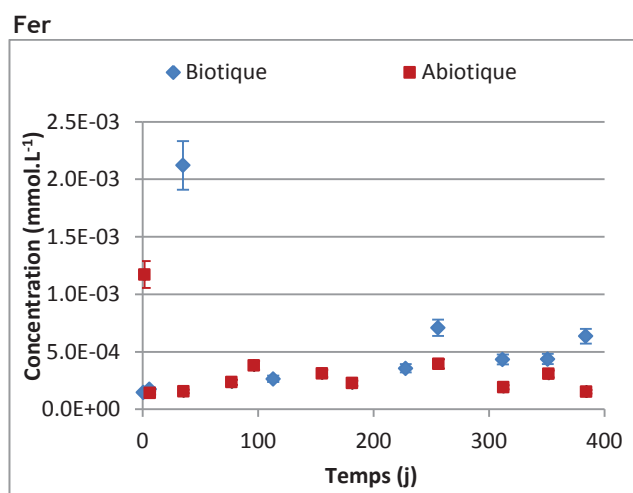


Figure 4.3. Evolution de la concentration en fer au cours de l'essai dans chaque cellule (La barre d'erreur correspond à l'incertitude sur la mesure qui est de 10 %).

La figure 4.4 présente l'évolution du sodium et des chlorures en sortie de chacune des deux cellules. En début d'essai, les concentrations en sodium mesurées en sortie pour chaque cellule sont supérieures à celles de l'ES. Ceci est observé pendant 35 jours pour la cellule abiotique et 12 jours pour la cellule biotique. Par la suite, la concentration de la cellule abiotique est égale à celle en entrée pendant toute la durée de l'essai, tandis que la concentration de la cellule biotique est inférieure à celle de l'ES jusqu'à 180 jours de suivi et ne devient égale à la concentration de l'ES qu'à la fin de l'essai. Pour ce qui concerne les chlorures, indépendamment de la cellule considérée, la concentration mesurée en sortie est sensiblement égale à celle de l'ES.

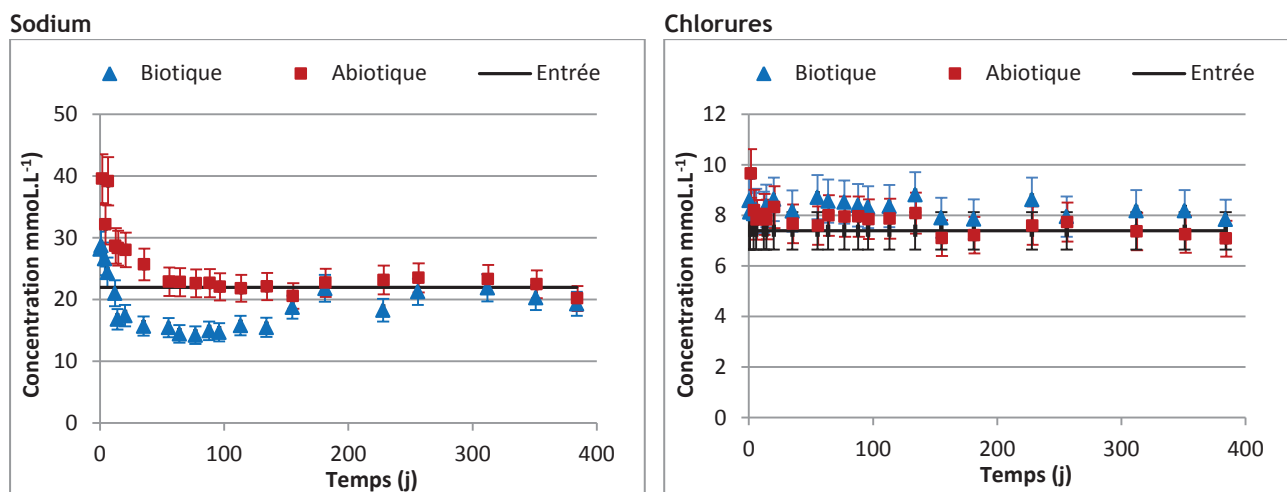


Figure 4.4. Evolution des concentrations en sodium et chlorures mesurées en sortie de chacune des deux cellules. Le tracé noir correspond à la concentration en entrée respective de chaque élément dans l'eau synthétique. (La barre d'erreur correspond à l'incertitude sur la mesure qui est de 10 %).

La figure 4.5 présente l'évolution de la concentration en calcium, magnésium, strontium et potassium au cours du temps :

- Les concentrations en **calcium** mesurées au cours de l'essai sont inférieures à celle de l'ES. La concentration diminue rapidement dans la cellule biotique pour se stabiliser après 35 jours de suivi, autour de  $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ . Dans la cellule abiotique, la concentration mesurée est 10 fois plus élevée et varie autour de  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$ .
- La concentration en **magnésium** diminue très fortement en quelques jours et se stabilise à une concentration environ 10 fois inférieure à la concentration de l'ES et 6 à 7 fois inférieure à celle de la cellule abiotique. Dans la cellule abiotique, une concentration supérieure à celle de l'ES est observée pendant les 35 premiers jours. La concentration se stabilise ensuite pendant toute la durée à une valeur légèrement inférieure à celle de l'ES.
- La concentration en **strontium** de la cellule biotique diminue également fortement en quelques jours pour atteindre une valeur, 2 à 3 fois inférieure à celle de la cellule abiotique. Cet élément n'est pas introduit dans l'ES. Pour la cellule abiotique, une élévation de la concentration est observée pendant les 100 premiers jours, puis sa stabilisation autour de  $2,5.10^{-2} \text{ mmol.L}^{-1}$ .
- Les concentrations en **potassium** mesurées en sortie en début d'essai sont supérieures à celle de l'ES pour les deux cellules. Ceci est observé pendant 35 jours pour la cellule abiotique et 12 jours pour la cellule biotique. La concentration de chaque cellule fluctue ensuite autour de celle de l'ES pendant toute la durée de l'essai.

Le calcium, le magnésium et le strontium sont donc tous les trois plus faiblement concentrés dans la cellule biotique tandis que dans la cellule abiotique leur concentration est sensiblement égale à celle de l'ES.

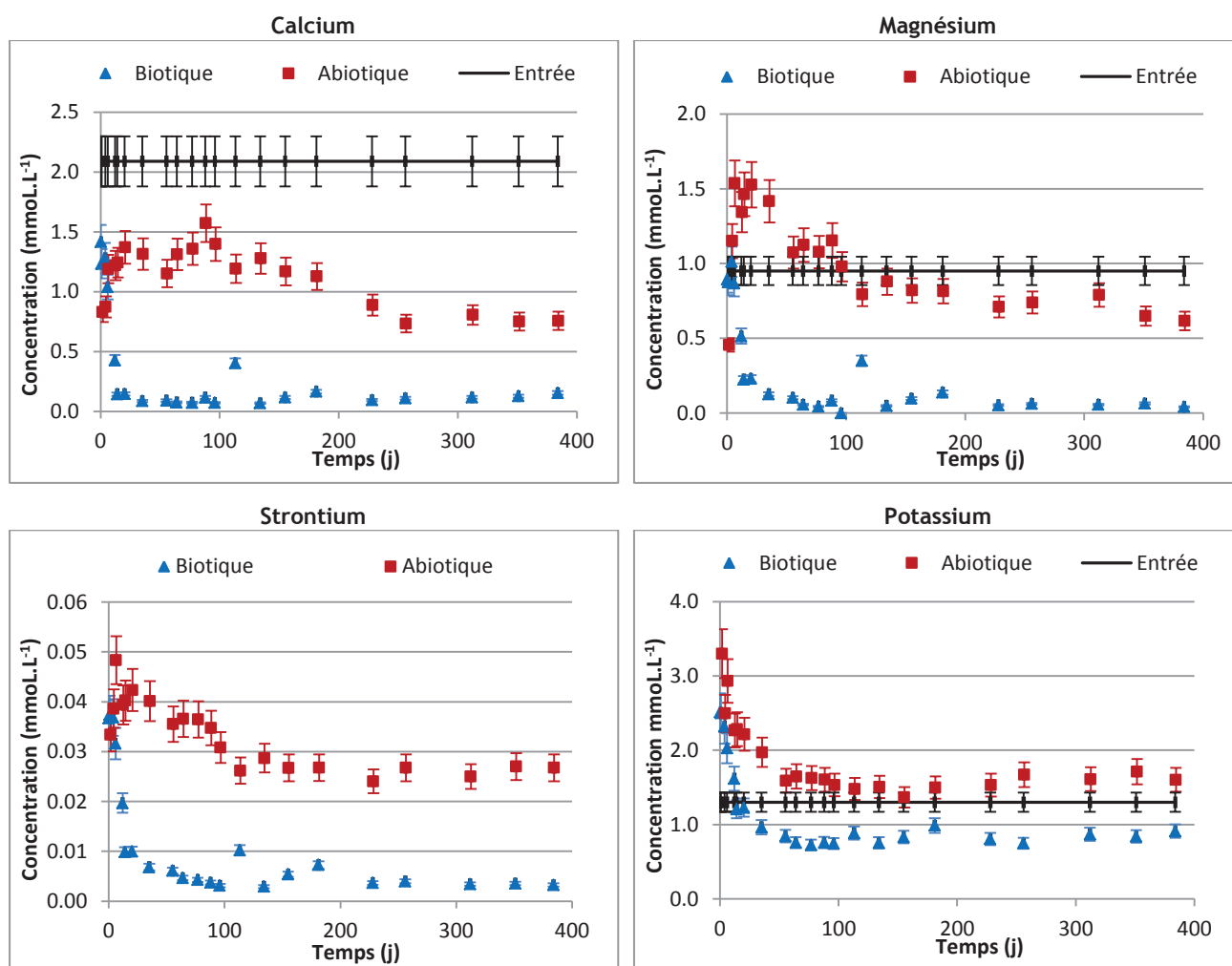


Figure 4.5. Evolution des concentrations en calcium, magnésium, strontium, et potassium mesurées en sortie de chaque cellule. Le tracé noir correspond à la concentration en entrée respective de chaque élément lorsqu'il compose l'eau synthétique. (La barre d'erreur correspond à l'incertitude sur la mesure qui est de 10 %).

La figure 4.6 présente l'évolution de la concentration en sulfates dans chacune des deux cellules. La concentration diminue très fortement dans la cellule biotique, pour atteindre une valeur environ 10 fois inférieure à la concentration de l'ES. Elle présente 3 paliers :

- le premier pendant les 10 premiers jours,
- le second entre 100 et 300 jours,
- et enfin, le troisième de 300 jours à la fin de l'essai.

Cette chute de la concentration en sulfates est certainement due aux activités bactériennes et en particulier, à la BSR, une forte diminution de la concentration ayant déjà été observée dans des roches argileuses indurées (WERSIN ET AL., 2011A).

Une concentration en sulfates supérieure à celle de l'ES est observée pendant les 35 premiers jours de suivi dans la cellule abiotique, puis la concentration se stabilise ensuite à une valeur proche de la concentration de l'ES.

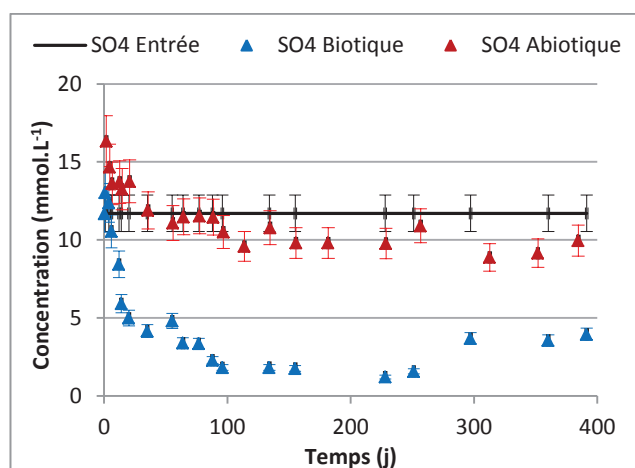


Figure 4.6. Evolution de la concentration en sulfates mesurée en sortie de chaque cellule. Le tracé noir correspond à la concentration en sulfate en entrée de l'eau synthétique. (La barre d'erreur correspond à l'incertitude sur la mesure qui est de 10 %).

#### 4.1.2 SUIVI CHIMIQUE DES PERCOLATS AU PIQUAGE

La figure 4.7 présente l'évolution du pH et de la concentration en fer au niveau de l'interface fer pulvérulent/argile (prélèvements ponctuels). Les valeurs mesurées de pH varient entre 9 et 9,5, le pH est toutefois légèrement plus élevé dans la cellule biotique. Ces valeurs de pH sont à prendre avec précaution, les volumes étant faibles (de l'ordre de 100  $\mu$ L) et la stabilisation de mesure difficile (mesure à l'aide d'une microélectrode). Il semble toutefois que les valeurs de pH mesurés à l'interface soient supérieures à celles mesurées en sortie après que le fluide ait traversé l'ensemble du cylindre d'argilite

Les concentrations en fer mesurées à ce niveau sont très faibles de l'ordre de  $10^{-4}$  mmol.L<sup>-1</sup> et du même ordre de grandeur que celle mesurée en sortie.

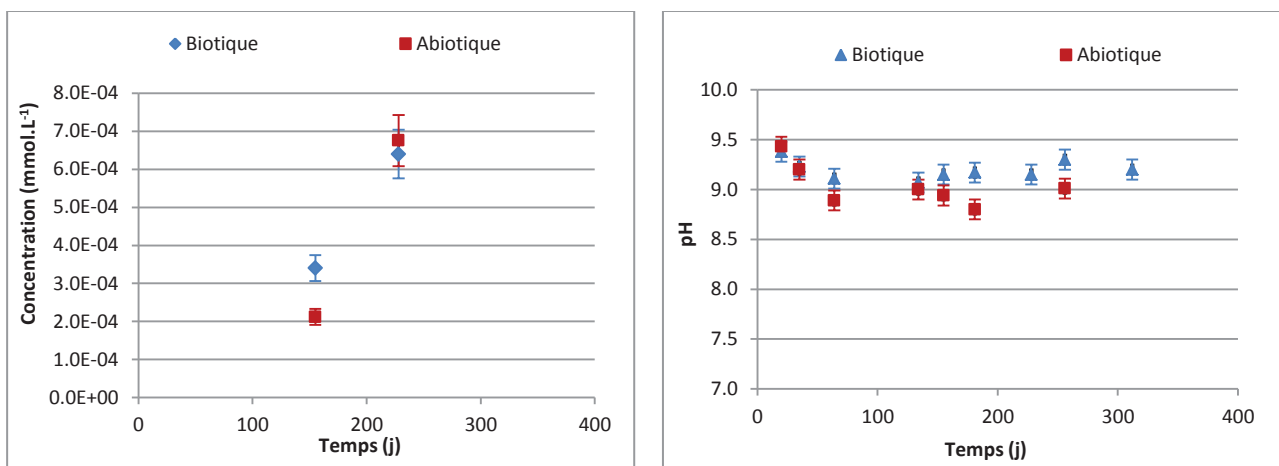


Figure 4.7. Evolution de la concentration en fer (a) et pH (b) mesurés à l'interface fer pulvérulent/argilite dans chacune des deux cellules (La barre d'erreur correspond à l'incertitude sur la mesure qui est de 10 % pour les concentrations et +/- 0,1 unité pH).

Enfin, le suivi du potentiel montre qu'il est négatif tout au long de l'essai, confirmant que l'environnement est réducteur. En revanche, la variation de potentiel redox ne sera pas discutée car les prélèvements sont réalisés dans un flacon à setpump où est introduite l'électrode de mesure après le prélèvement l'électrode de mesure, entraînant une entrée d'air variable modifiant la mesure. Le degré de confiance accordé à la mesure est alors très limité, il est cependant négatif lors de chaque mesure. (NB : le potentiel redox n'a pas été mesuré en sortie, les fluides percolant à l'air)

Une réactivité spécifique de la chimie des percolats en sortie, dans la cellule biotique est mise en évidence : une augmentation du pH et une chute des concentrations en calcium, magnésium, strontium et sulfates. Par ailleurs, indépendamment de la cellule, une concentration supérieure à celle de l'ES de certains éléments (sodium, potassium, magnésium, sulfate) est mise en évidence en début d'essai. Ceci peut être attribué au conditionnement de l'argilite avant son introduction dans les essais : aucune précaution particulière vis-à-vis de l'atmosphère n'ayant été prise pendant et après l'usinage (entreposage à 3 °C). Celle-ci a pu se désaturer, provoquant ainsi une concentration des espèces ioniques, voire leur précipitation sous forme de sels, dans la porosité de l'argilite. En début d'essai, ces espèces sont remises en solution et engendrent une surconcentration de ces espèces. Enfin, le potassium, le sodium et les chlorures ne présentent aucune évolution particulière au cours de l'essai. La concentration mesurée en fer est quant à elle faible.

A l'interface fer pulvérulent/argilite, les prélèvements ne révèlent aucune différence particulière avec et sans bactéries. Les mesures de pH sont élevées et les mesures de potentiels redox montrent que l'environnement à l'interface est bien réducteur.

Enfin, il convient de noter que si la concentration d'un élément donné est supérieure à celle de l'ES, des phénomènes de dissolution de phases ou de désorption (échange d'ions) ont probablement eu lieu. Au contraire, si la concentration est inférieure à celle de l'ES, des phénomènes de précipitation de phases ou de sorption ont eu lieu.

L'ensemble des résultats de chimie de l'eau des percolats en sortie et à l'interface sont discutés plus en détails au chapitre 5.

### 4.1.3 SUIVI DE LA POPULATION BACTERIENNE

Pendant l'essai, la population bactérienne a été suivie par prélèvements à l'interface fer/argile et par comptage par la méthode de l'épifluorescence dans la cellule biotique. (*NB : les résultats obtenus par cette méthode ne sont pas fiables pour une population inférieure à  $10^3$  bactéries/mL*). Le nombre de bactéries présenté à chaque prélèvement est issu de la moyenne des comptages effectués sur 8 champs<sup>11</sup>. La figure 4.8 présente l'évolution de la population bactérienne.

---

<sup>11</sup> Un champ est la surface d'observation au microscope optique dépendante du grossissement.

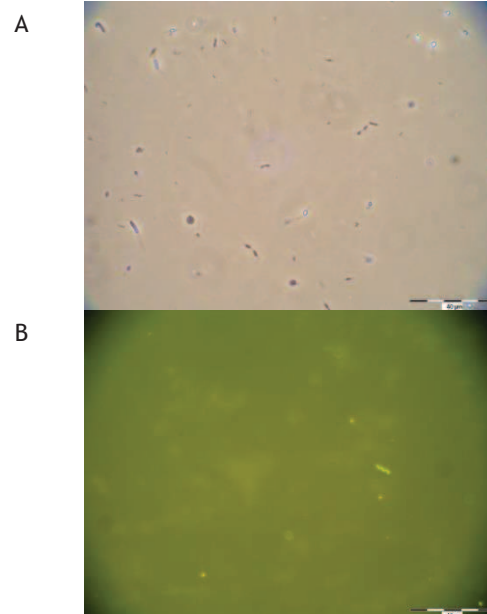
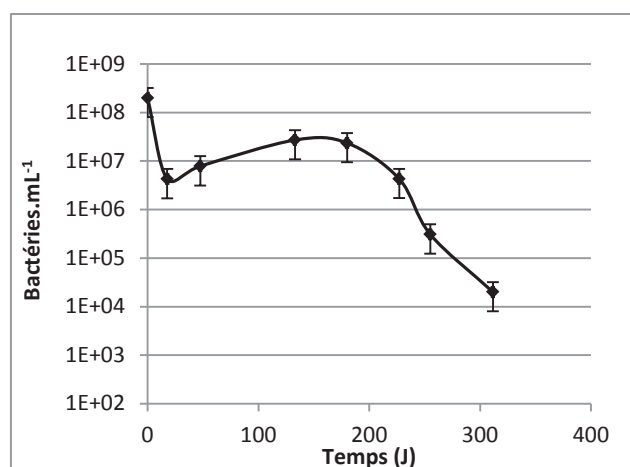


Figure 4.8. Evolution de la population bactérienne dans la cellule biotique pendant l'essai et observation de bactéries avant (A) et après (B) coloration par la méthode de l'épifluorescence

L'inoculum introduit dans la poudre de fer lors du montage contenait  $10^8$  bactéries.mL<sup>-1</sup> avant centrifugation. Aucun nouvel ensemencement n'a été réalisé au cours de l'essai. Une chute brutale de la population est observée en début d'essai, probablement due à une réadaptation des souches, puis la population augmente et se stabilise autour de  $10^7$  bactéries.mL<sup>-1</sup>. Après 200 jours de suivi, la population diminue fortement pour atteindre  $10^4$  bactéries.mL<sup>-1</sup>. Malgré cette chute de population bactérienne observée en fin d'essai, les bactéries sont toujours en mouvement lors des observations par microscopie optique (figure 4.8), confirmant leur survie. Il convient de noter que cette méthode ne permet pas de discriminer les bactéries ferri-réductrices des bactéries sulfato-réductrices.

Un dernier prélèvement de solution a été réalisé à l'interface fer pulvérulent/argile dans chacune des deux cellules de percolation, avant l'arrêt définitif des essais. Les prélèvements sont nommés PC 1 pour la cellule biotique et PC 2 pour la cellule abiotique. La diversité de la population bactérienne a été évaluée via une analyse génétique par la méthode de la PCR (PCR core kit, Roche). Les primers universels 8F et 1492R ont été utilisés (TURNER *ET AL.*, 1999). Les résultats sont présentés à la figure 4.9.



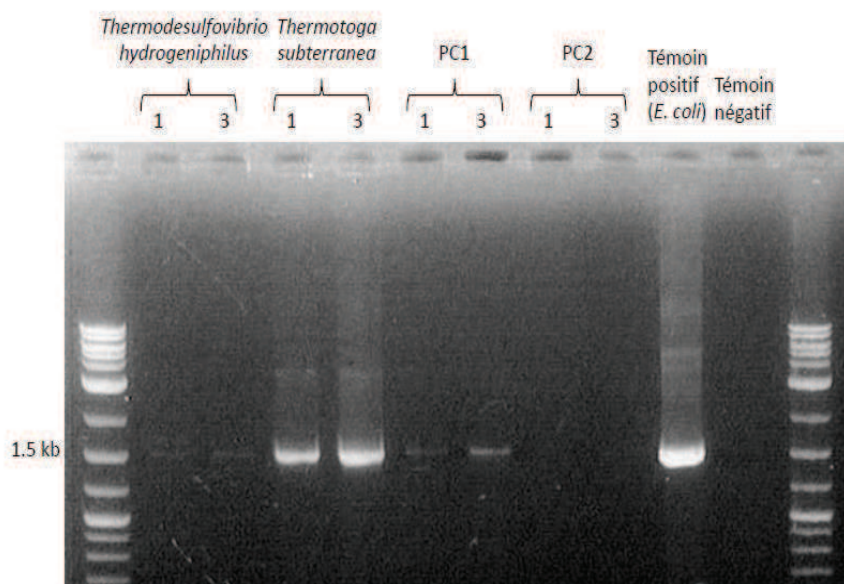


Figure 4.9. Résultats PCR des prélèvements effectués à l'interface poudre de fer/argile avant arrêt définitif des cellules de percolation (PC1, prélèvement cellule biotique ; PC2, prélèvement cellule abiotique) (Détails du gel d'électrophorèse, agarose 0,8 %, migration à 100 V pendant 30 minutes, marqueur 2-Log DNA Ladder New England Biolabs)

L'ADN codant pour l'ARN ribosomal 16S (environ 1500 kb) a été amplifié à l'aide d'amorces universelles. Deux tests ont été effectués, le premier contenant 1  $\mu$ L d'échantillon et le second 3  $\mu$ L dénommés respectivement 1 et 3 sur la figure 4.9. Les témoins négatifs (absence de bactéries) et positifs (présence de *E. coli*) ont bien fonctionné et confirment la bonne marche du mélange réactionnel et la non-contamination des échantillons pendant la préparation. Les amplifications à partir de la souche pure *Thermodesulfovibrio hydrogenophilus* sont très faibles, ce qui peut être dû à une faible concentration cellulaire ou un mauvais état physiologique de la culture. Les amplifications de la souche pure *Thermotoga subterranea* sont correctes. Aucune amplification n'est visible dans le prélèvement effectué à l'interface de la cellule abiotique. Une faible amplification est observée dans celui de la cellule biotique, confirmant la présence de microorganismes d'origine bactérienne en fin d'essai.

Une amplification sélective du matériel génétique se trouvant dans le prélèvement du système intégré 1 biotique (contenant les souches bactériennes) a été réalisée afin d'identifier et de confirmer la présence spécifique de chacune des deux souches initialement introduites. Ces amplifications n'ont pas fonctionné, certainement à cause de la trop faible concentration cellulaire du prélèvement et la faible efficacité de l'amplification due à la nature de l'échantillon. En effet, le prélèvement ayant été réalisé à l'interface poudre de fer/argile, des particules argileuses sont présentes et gênent particulièrement l'amplification car le matériel génétique interagit alors avec les particules argileuses qui sont éliminées lors de l'étape préliminaire de purification de l'échantillon (URIOS ET AL., 2012). Les problèmes d'identification de souches bactériennes en présence de minéraux argileux ont été relevés également pour les argilites du COX et de l'Opalinus (STROES-GASCOYNE ET AL., 2007; POULAIN ET AL., 2008). Malgré cet échec, la présence de microorganismes d'origine bactérienne est confirmée dans la cellule de percolation biotique, tandis que la cellule abiotique ne contient aucun microorganisme à la fin de l'essai.

Les analyses présentées ci-dessus ont été réalisées par l'équipe Environnement et Microbiologie, IPREM UMR 5254, Université de Pau et des Pays de l'Adour.

Le suivi de la population bactérienne confirme leur survie durant toute la durée de l'essai dans la cellule biotique. Il est cependant impossible de distinguer les bactéries sulfato-réductrices des bactéries ferri-réductrices, ces deux souches étant initialement introduites dans la cellule de percolation biotique. Une chute de la population bactérienne est observée après 200 jours de suivi. Une analyse de la diversité bactérienne a cependant permis de confirmer la présence de bactéries dans la cellule biotique et l'absence de tout organisme vivant dans la cellule abiotique. Une analyse plus poussée permettant de mettre en évidence la présence des souches bactériennes initialement introduites lors du montage dans la cellule biotique a échoué.

## 4.2 RÔLE DES DONNEURS D'ÉLECTRONS SUR LA CROISSANCE BACTÉRIENNE EN CONDITIONS DE STOCKAGE

L'objectif est ici de comprendre quel est le rôle de chaque substrat énergétique disponible, hydrogène ou MO de la roche argileuse, sur la croissance bactérienne dans le système intégré alors que la survie bactérienne est confirmée. Dans le cas des cellules de percolation, l'hydrogène est produit par la corrosion de la poudre de fer et du fer massif, la MOD provient exclusivement de l'argilite de Tournemire, l'eau synthétique percolant n'en contenant pas. Dans ces conditions, l'apport de MO pour les bactéries peut être limité par les phénomènes de diffusion, la taille des pores et la perméabilité de la carotte. Les sulfates quant à eux, sont introduits dans l'eau synthétique à une concentration comparable à celle de l'eau porale de l'argilite de Tournemire et ne sont donc pas limitant. Les expérimentations dédiées à l'étude du rôle de chacun des deux substrats énergétique (MO et hydrogène) sur le développement de la BSR doivent être les plus proches des conditions de développement de la souche en système intégré. Le protocole expérimental de cette série d'expérimentations est donné au chapitre 3.

Le tableau 4.1 récapitule l'ensemble des paramètres pour chaque série, en particulier les substrats énergétiques et leur concentration. La MO a été extraite de l'argilite de Tournemire selon le protocole donné en annexes ainsi que les résultats préliminaires à cette étude portant sur la caractérisation de petits acides organiques de l'argilite de Tournemire.

*Tableau 4.1. Substrats énergétiques, leurs concentrations totales (par flacon), les milieux et les atmosphères gazeuses pour chaque série.*

	Série 1	Série 2	Série 3
Hydrogène dissout et gazeux (mmol, C totale)	9	9	0
MOD (mmol, C totale par flacon)	0	1	1
Sulfates (mmol)	1,15	1,15	1,15
Milieu (100 mL par flacon)	Milieu pauvre	Milieu pauvre + MO	Milieu pauvre + MO
Atmosphère gazeuse	H <sub>2</sub> 10 %, N <sub>2</sub> 90 %	H <sub>2</sub> 10 %, N <sub>2</sub> 90 %	N <sub>2</sub> 100 %

Pour chaque série, trois répliques et un flacon pénicilline témoin sans inoculum bactérien ont été mis en œuvre. La figure 4.10 présente l'évolution de la concentration en hydrogène, et de la concentration en sulfates et le suivi du développement bactérien après 49 jours, pour

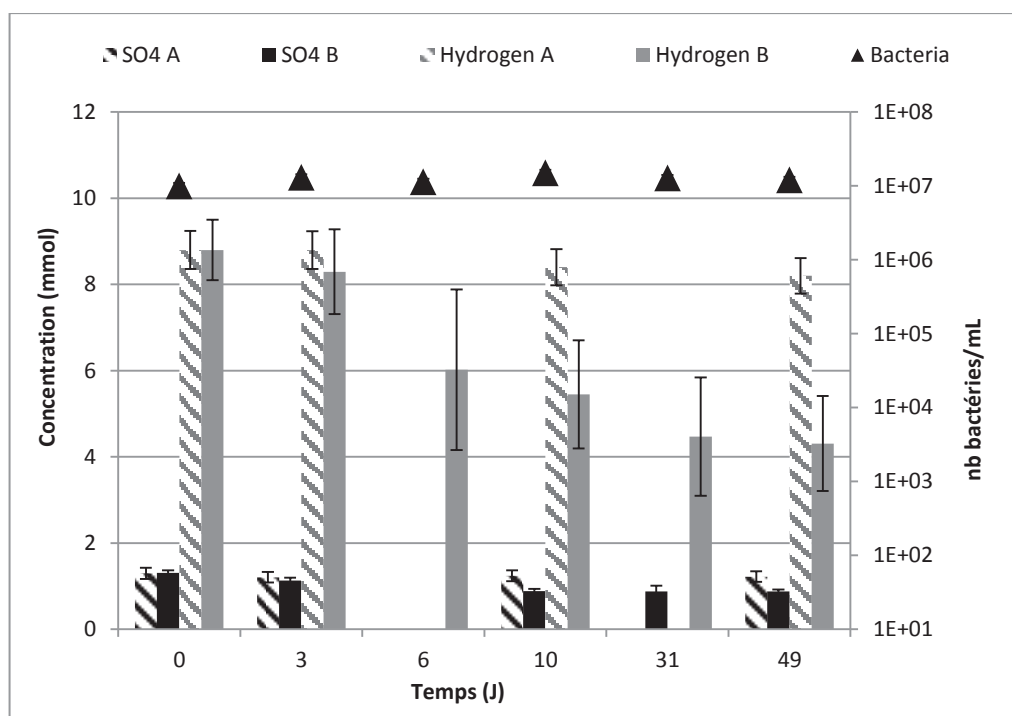
- la série 1, où le substrat énergétique disponible est l'hydrogène ;
- la série 2, où la matière organique et l'hydrogène sont disponibles.

Les concentrations mesurées par chromatographie en phase gazeuse sont les concentrations en hydrogène gazeux. Or l'hydrogène est à la fois présent sous forme dissoute et sous formes gazeuse. Les concentrations totales en hydrogène données dans la figure 4.10 résultent d'une conversion via la loi des gaz parfait et la loi de Henry.

(a)

Série 1

Substrat énergétique :  
hydrogène



(b)

Série 2

Substrats énergétiques :  
matière organique et  
hydrogène

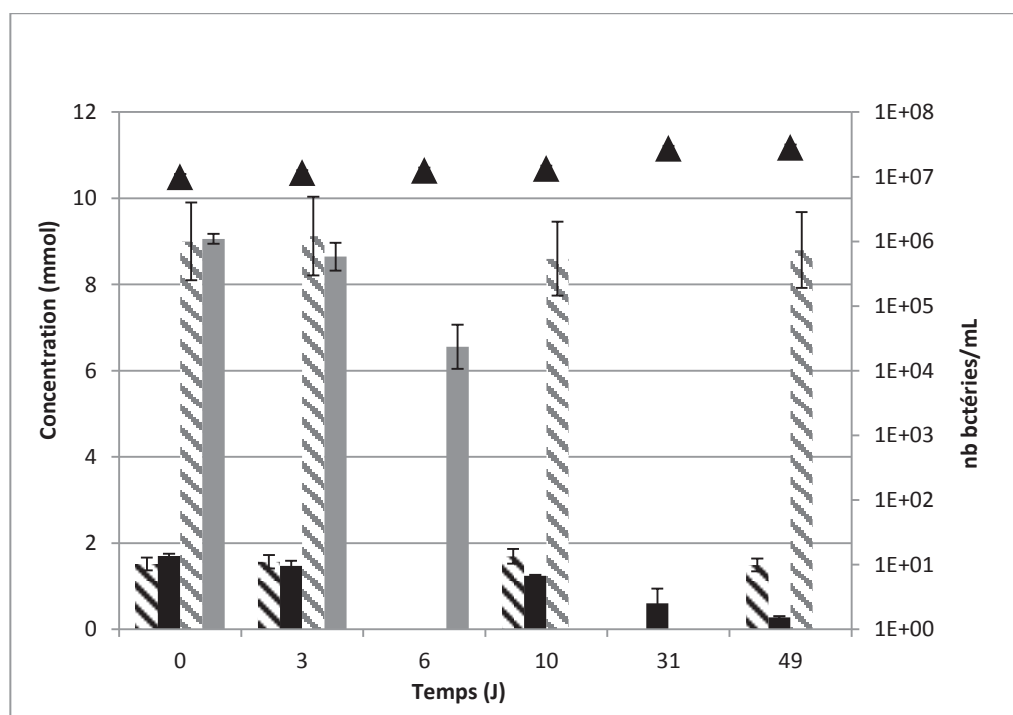


Figure 4.10. Evolution de la concentration en hydrogène, sulfates et bactéries dans les séries 1 (a) et 2 (b), moyenne de trois répliquats, en conditions biotiques (B) et abiotiques (A). Aucune mesure d'hydrogène dans les témoins n'a été réalisée à 6 jours pour les séries 1 et 2. Aucune mesure de sulfates n'a été réalisée dans les expérimentations biotiques et abiotiques à 6 jours pour les séries 1 et 2.

Dans la série 2, l'absence de mesure d'hydrogène (Hydrogène A) après 6 jours expérimentations est due à la faible pression en gaz suite aux prélèvements liquides dédiés aux mesures de sulfates et de MO dans les mêmes réacteurs.

Dans la série 1 où le seul substrat énergétique disponible est l'hydrogène, 2,7 et 4 mmol d'hydrogène sont consommées après 6 et 49 jours d'expérimentations, respectivement. Dans la série 2 (substrats énergétiques disponibles sont l'hydrogène et la MO), 2,5 mmol d'hydrogène sont consommées seulement après 6 jours de suivi. La très faible diminution de la concentration en hydrogène observée dans les témoins (0,6 mmol dans la série 1 et 0,2 mmol dans la série 2) peut être attribuée aux pertes lors des prélèvements pour les mesures.

L'évolution de la population bactérienne des expérimentations biotiques de chaque série est de l'ordre de  $10^7$  cellules.mL<sup>-1</sup> pour les séries 1 et 2. Il convient de noter que la population bactérienne est légèrement supérieure dans la série 2, la présence de petits acides organiques semble donc favoriser le développement bactérien.

La légère augmentation de population bactérienne dans la série 2 peut être mise en relation avec l'importante consommation de sulfate. En effet, le suivi de la concentration en sulfates met en évidence une importante consommation en présence de MO, 80 % des sulfates réduits pour la série 2 contre seulement 20 % dans la (série 1) sans MO. Aucune diminution de la concentration en sulfates n'est observée dans les témoins de chaque série. Pourtant, après 49 jours de suivi, la concentration en MOD des réacteurs de la série 2 est confondu dans l'erreur de la mesure (après expérimentation, la concentration est proche de la valeur initiale introduite dans le milieu, 1 mmol) et a de ce fait très peu évolué. Ceci indique donc que la matière organique n'est pas utilisée comme source de carbone et contribue de cette façon au bon fonctionnement de la cellule bactérienne. Différents travaux ont montré que les bactéries du genre *Desulfovibrio* requièrent la présence d'acétate pour effectuer la synthèse cellulaire (WIDDEL AND HANSEN, 1992). Ceci explique le faible taux de réduction de sulfates et le faible développement bactérien observé pour la série 1.

De plus, la souche bactérienne, *Thermodesulfovibrio hydrogenophilus* (HAOUARI ET AL., 2008) est une bactérie BSR, thermophile et hydrogénotrophe, capable d'utiliser l'hydrogène mais également certains composés organiques, identifiés dans l'argilite de Tournemire et présents dans le milieu de culture contenant de la MO. Le tableau 4.2 présente les différentes réactions d'oxydation des substrats organiques ou d'oxydation de l'hydrogène couplé à la réduction des sulfates et l'énergie libre de Gibbs correspondante.

**Tableau 4.2. Réaction d'oxydation de différents donneurs d'électrons couplés à la réduction des sulfates et énergie libre correspondante par mole de sulfate (TANG ET AL., 2009).**

Donneurs	Réactions	$\Delta G^\circ$ (kJ)/mole de sulfate
Hydrogène	$4 \text{ H}_2 + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 4 \text{ H}_2\text{O} + \text{S}^{2-}$	-123,98
Acétate	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{S}^{2-}$	-12,41
Formate	$4 \text{ HCOO}^- + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 4 \text{ HCO}_3^- + \text{S}^{2-}$	-182,67
Pyruvate	$4 \text{ CH}_3\text{COCOO}^- + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 4 \text{ CH}_3\text{COO}^- + 4 \text{ CO}_2 + \text{S}^{2-}$	-331,06
Lactate	$2 \text{ CH}_3\text{CHOHCOO}^- + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2 \text{ CH}_3\text{COO}^- + 2 \text{ CO}_2 + 2 \text{ HCO}_3^- + \text{S}^{2-}$	-140,45
Fumarate	$2 (\text{OOCCHCHCOO})^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ CH}_3\text{COO}^- + 2 \text{ CO}_2 + 2 \text{ HCO}_3^- + \text{S}^{2-}$	-190,19
Succinate	$2 (\text{OOCCHCHCOO})^{2-} + 3 \text{ SO}_4^{2-} \rightarrow 2 \text{ CH}_3\text{COO}^- + 4 \text{ CO}_2 + 4 \text{ HCO}_3^- + 3 \text{ S}^{2-}$	-50,16

Au vu de l'énergie libre fournie par chaque donneur d'électrons considéré, l'utilisation de l'hydrogène est aussi favorable que l'utilisation d'un substrat énergétique organique exception faite du pyruvate qui n'a pas été identifiée dans l'argilite de Tournemire. En revanche dans les conditions d'expérimentations, l'hydrogène est présent en concentration plus élevée, il est donc plus disponible pour les bactéries.

La série 3 où le substrat énergétique disponible est seulement la MO, une diminution de la population bactérienne est observée. Aucune consommation de sulfates ou de MO n'est mise en évidence. La faible quantité de MO (1 mmol) ne permet certainement pas aux bactéries de réaliser l'ensemble de leurs activités métaboliques. L'hydrogène étant le donneur d'électrons fournit aux bactéries pendant les précultures, il est également possible que le changement de métabolisme des souches pour s'adapter à la MO soit long. Ceci peut alors être à l'origine provoquant du déclin de la population bactérienne.

Ces expérimentations en système fermé ont permis l'étude du rôle de deux substrats énergétiques, la MO de l'argilite de Tournemire et l'hydrogène produit par la corrosion du fer sur le développement bactérien de la souche BSR *Thermodesulfovibrio hydrogenophilus*.

Il semble qu'au regard des quantités d'hydrogène qui seront produites dans le système, ce soit le substrat énergétique préférentiellement utilisé par les bactéries. Ces expérimentations soulignent le rôle important de l'hydrogène pour le développement bactérien dans le système intégré utilisé au cours de ces travaux, en conditions représentatives de stockage. En outre, la présence de MOD est importante, pour cette souche, même en quantité très faible car elle est utilisée comme source de carbone et permet la synthèse cellulaire. L'influence de ces paramètres, la nature des substrats énergétique et leurs concentrations doit encore être investigués et notamment avec d'autres souches et d'autres métabolismes.

## 4.3 OBSERVATIONS DES PHASES SOLIDES APRES OUVERTURE DE LA CELLULE DE PERCOLATION

### 4.3.1 CARACTERISATION DE L'ARGILITE SAIN

Une analyse par MEB/EDS et un diffractogramme de rayons X d'une zone d'argilite saine, non perturbée sont donnés ci-dessous (tableau 4.3 et figure 4.11). Ils serviront de référence lors des descriptions des interfaces perturbées, par la suite.

*Tableau 4.3. Composition moyenne en pourcentage atomique normé par MEB/EDS de l'argilite de Tournemire (erreur +/- 3 %)*

Si (% at)	Al (% at)	O (% at)	K (% at)	Ca (% at)	Mg (% at)	Na (% at)	S (% at)	Ti (% at)	Fe (% at)
20	10	60	1-2	1-2	< 1	< 1	< 1	< 1	3

L'argilite est composée majoritairement de silice, d'aluminium et d'oxygène, constituant majoritaires des phases silicatées. Le calcium et le magnésium sont présents en quantités plus faibles. Quant au fer, il est identifié aux environs de 3 % atomique. Le carbone n'est pas quantifié car il est présent à la fois dans la résine et dans la couche de métallisation.

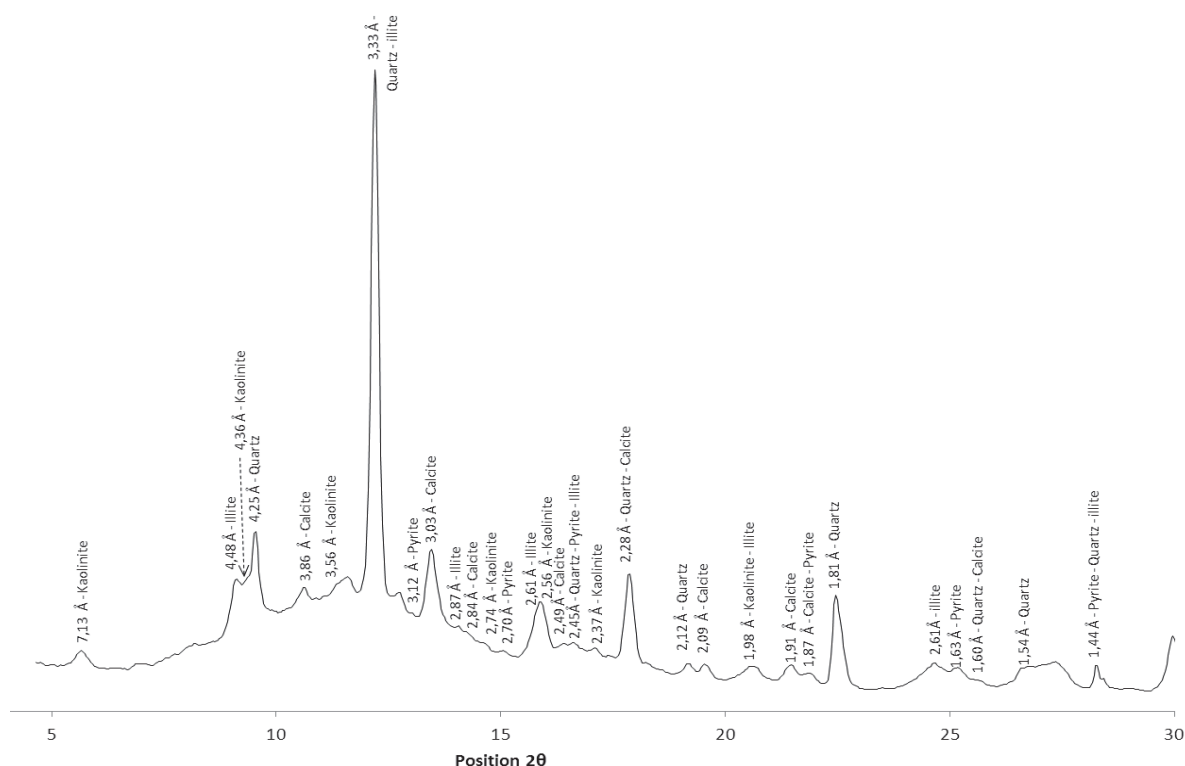


Figure 4.11. Diffractogramme aux rayons X de l'argilite de Tournemire saine, non perturbée (montage rasant, anode au molybdène, Mo  $ka$ ,  $\lambda = 0,7321$ ) (Illite : fiche JCPDS 09-0334, Kaolinite : JCPDS 74-1784, Calcite: fiche JCPDS 05-0586, Pyrite: fiche JCPDS 46-1045, Quartz: fiche JCPDS 46-1045).

Les phases suivantes ont été identifiées dans l'argilite de Tournemire, l'analyse ayant été réalisée à 5 mm de l'extrémité supérieure de la carotte d'argilite et en dehors de la zone d'influence de la fissure :

- Illite,
- Kaolinite,
- Calcite,
- Quartz,
- Pyrite.

Ce sont les phases classiques retrouvées dans l'argilite de Tournemire.

Les analyses DRX ont été réalisées sur des échantillons massif et non sur échantillons sous forme de poudre grâce à un montage permettant un pointé en rasant de l'échantillon (détails du montage donnés au chapitre 3). Ce type de pointé et le volume élevé de l'échantillon sont responsables de la formation d'une ombre masquant les pics aux petits angles du diffractogramme expliquant que ce diffractogramme débute à des distances inter-réticulaires de l'ordre de 7 Å. Le bruit de fond plus élevé aux alentours de 10 degrés en  $2\theta$  est dû également au montage en rasant de la DRX, il est observé sur l'ensemble des diffractogrammes.

### 4.3.2 LOCALISATION DES INTERFACES ET DES PERTURBATIONS

Une tomographie aux rayons X a été réalisée sur les échantillons de chaque cellule en vue de visualiser en trois dimensions la localisation du fer dans chaque cellule. Seuls la cellule de confinement et le piston supérieur ont été enlevés afin de préserver au maximum les échantillons de toute nouvelle perturbation induite par la manipulation (fissuration, décollement des interfaces). La taille minimale est de 40  $\mu m$  distance entre deux coupes transversales la taille de l'échantillon (le nombre de coupes transversales effectués par l'appareil étant fixe).

Une reconstruction en trois dimensions à l'aide du logiciel Aviso a ensuite été réalisée après seuillage des niveaux de gris des images obtenues par tomographie aux rayons X. Les résultats sont présentés à la figure 4.12.



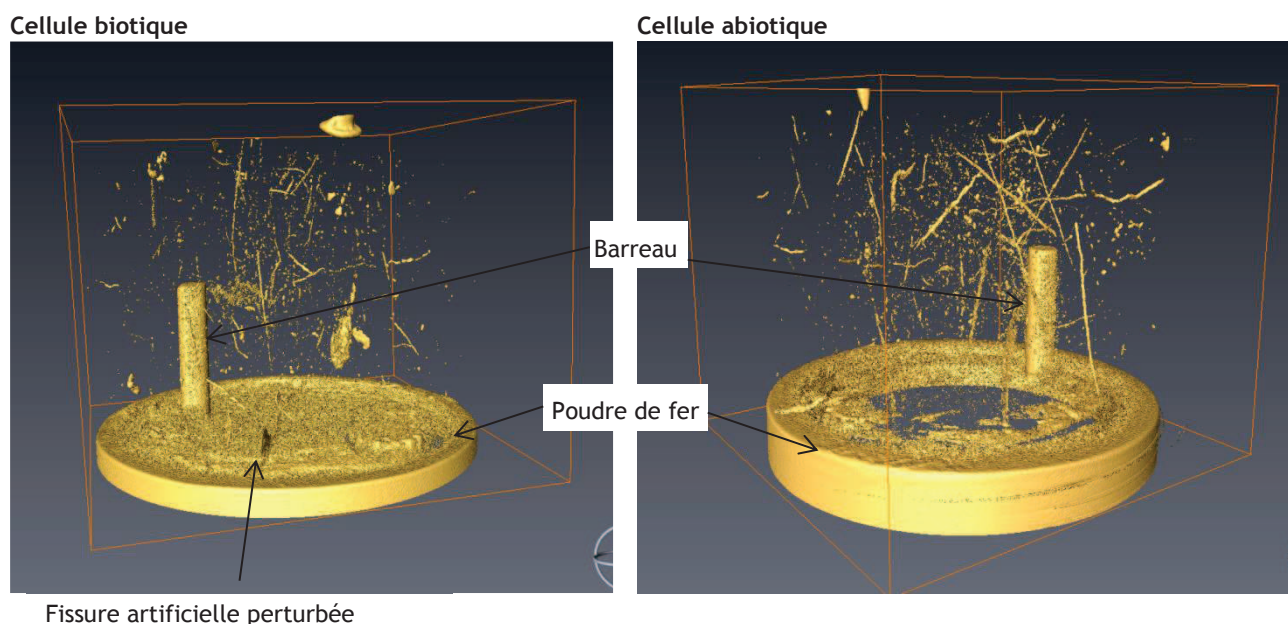


Figure 4.12. Reconstruction en trois dimensions des échantillons de chaque cellule, cellule biotique à gauche et cellule abiotique à droite, après seuillage des niveaux de gris de chaque image obtenue par tomographie aux rayons X (logiciel de reconstruction Avizo)

Ces reconstructions ont permis de mettre en évidence une interface imparfaite entre l'argilite et le fer pulvérulent de la cellule biotique. Ceci est certainement dû à la difficulté du remplissage de la zone fer lors du montage réalisé en boîte à gants. Aucune perturbation sous forme de « halo » n'est distinguée à l'interface fer pulvérulent/argilite ni à l'interface fer massif/argilite en présence dans l'argilite. Ceci indique que l'extension de la perturbation dans l'argilite est inférieure à la longueur du voxel 40  $\mu\text{m}$ . Une migration en fer dans la fissure toutefois est mise en évidence dans la cellule biotique.

Aucune distinction entre plusieurs phases existantes dans la zone de fer pulvérulent n'est possible. Le signal du fer est saturé et masque les autres signaux potentiels. La présence de la bague en inox (utilisée pour maintenir la poudre de fer) autour de la zone fer masque également les signaux. Dans l'argilite, l'ensemble des formes allongées mises en évidence par cette technique sont des fissures remplies de pyrite ( $\text{FeS}_2$ ). Ceci a déjà été mis en évidence par cette technique dans les argilites du COX (PRET, 2006).

La technique de tomographie aux rayons X a permis de mettre en évidence que l'interface fer pulvérulent/argilite est imparfaite dans la cellule biotique mais également que les épaisseurs d'argilite perturbée, présentant un enrichissement en fer sont faibles, inférieures à 40  $\mu\text{m}$  à la fois au niveau des interfaces fer pulvérulent/argile et fer massif/argile indépendamment de la cellule considérée. Une migration de fer dans la fissure au sein de la cellule biotique est toutefois mise en évidence.

### 4.3.3 INTERFACE FER PULVERULENT/ARGILITE

Le faciès d'interaction présenté dans cette partie a été observé à l'interface fer pulvérulent/argilite (coupe longitudinale), avec et sans bactéries (figure 4.13).

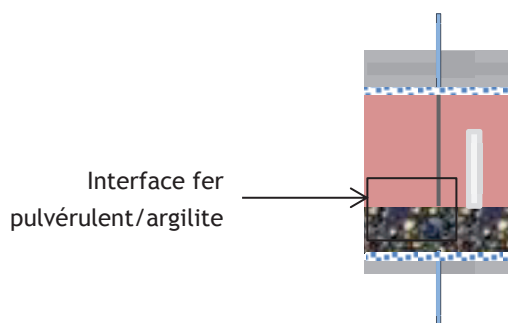


Figure 4.13. Localisation de l'interface observée, coupe longitudinale, avec et sans bactéries, interface fer massif/argilite, en présence ou non de fissures

La zone de fer pulvérulent va tout d'abord être décrite.

#### 4.3.3.1 Formation de produit de corrosion dans la zone de fer pulvérulent

Lors de la préparation des échantillons, la zone de fer pulvérulent a été observée macroscopiquement révélant une forte induration de la poudre de fer, suggérant la formation de nouvelles phases responsables de la prise en masse de cette zone (figure 4.14).

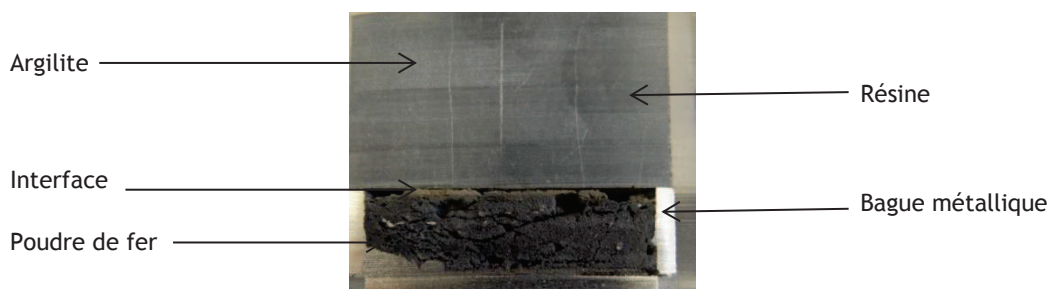


Figure 4.14. Observation macroscopique de l'interface, coupe transversale (cellule 2) après découpe à la scie à fil après 400 jours d'expérimentations

Il convient de noter la formation d'un liseré brun rouge à l'interface au contact de l'argilite et la présence de fissures dans la zone fer. La couleur rouge est typique des phases oxydées du fer, cette oxydation a eu lieu durant la découpe à l'air de l'échantillon à la scie à fil (Cf. Chapitre 3).

L'interface de la cellule 2 n'est pas parfaite, elle semble « décollée », un vide important n'est pas identifié comme c'est le cas dans la cellule 1 par tomographie aux rayons X. Ceci peut être attribué à :

- La manipulation de la poudre lors du montage (Cf. Chapitre 3). Les grains de poudre de fer se sont certainement ré-arrangés et tassés les uns contre les autres après la fermeture de la cellule, provoquant la formation de ce vide à l'interface.
- La préparation de l'échantillon nécessaire aux observations après ouverture de la cellule.

Les observations au microscope électronique à balayage de la zone de fer métallique pulvérulent ont mis en évidence la présence de fer et la néoformation de deux phases distinctes après 400 jours d'expérimentation (figure 4.15) :

- Les grains de fer sont toujours présents. La taille des grains est variable d'une part due au fait que la poudre initialement introduite était inférieure à 60  $\mu\text{m}$  et d'autre part au polissage (les grains de fer n'étant pas tous polis selon le même plan) ;
- Une première phase néoformée, située directement au contact des grains de fer, formant un liseré d'une épaisseur variable (phase 1). En effet, l'épaisseur de cette phase (en coupe transversale) diminue de l'entrée de la zone fer (environ 15  $\mu\text{m}$ ) vers l'interface où son épaisseur est très faible (inférieure à 1  $\mu\text{m}$ ) et voire parfois non observée. Cette phase néoformée rend les grains de fer jointifs.



- Une seconde phase (phase 2), non accolée au fer, formée de filaments et expansive dans la porosité générée par l'arrangement des grains de fer.

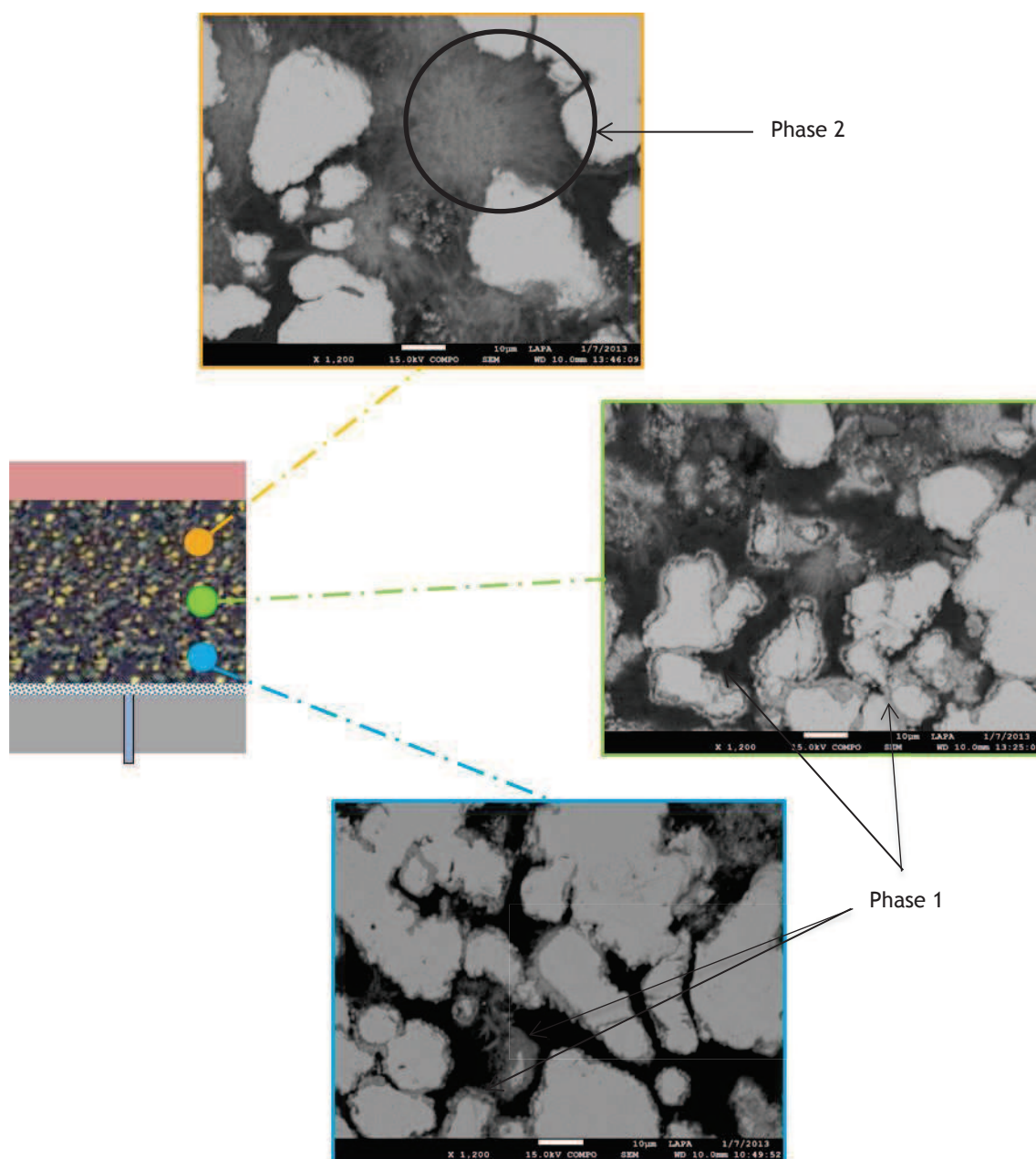


Figure 4.15. Observation du fer pulvérulent après 400 jours d'expérimentation en fonction de la distance à l'interface

Des pointés MEB/EDS ont été réalisés dans ces zones et révèlent la présence seulement d'oxygène, de carbone et de fer.

Ces deux phases néoformées ont été identifiées par microspectrométrie Raman. Ainsi, comme le montre le spectre Raman et malgré la présence d'un fond de fluorescence intense, la phase en contact direct avec le fer est de la magnétite, identifiée grâce aux pics caractéristiques principaux à  $671\text{ cm}^{-1}$  et  $530\text{ cm}^{-1}$  (SAHEB, 2009) (figure 4.16).

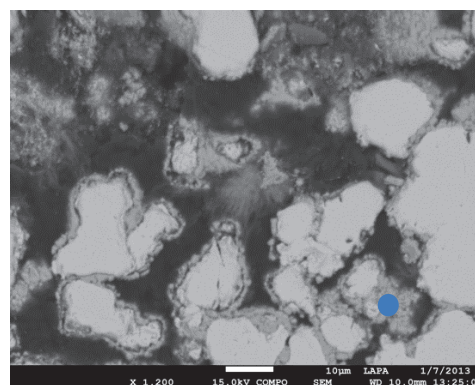
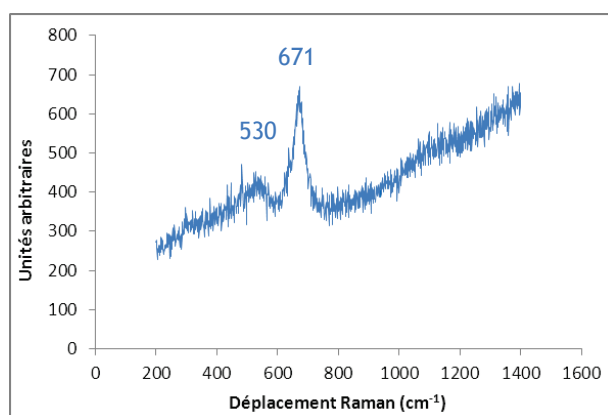


Figure 4.16. Spectre Raman et localisation de la magnétite (pointé bleu).

Le second produit de corrosion, la phase poreuse localisée dans la porosité créée par les grains de fer est un hydroxycarbonate de fer de formule  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ , la chukanovite (figure 4.17). La chukanovite est identifiée grâce au pic présent à  $1070\text{ cm}^{-1}$ . Cette phase a été décrite par SAHEB ET AL. (2008), les trois pics situés respectivement à 381, 520 et  $722\text{ cm}^{-1}$  sont manquants car non détectés du fait d'un signal de fluorescence intense. Les analyses MEB/EDS ont de plus permis de mettre en évidence seulement du carbone de l'oxygène et du fer dans les zones où la chukanovite a été identifiée.

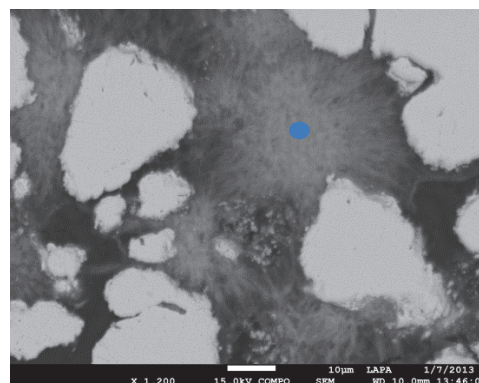
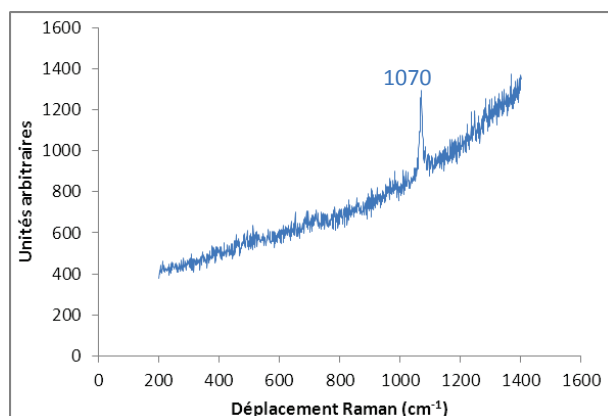


Figure 4.17. Spectre Raman et localisation de la chukanovite (pointé bleu).

La chukanovite est rencontrée essentiellement à l'interface fer pulvérulent/argilite et également en plus faible quantité en entrée, dans le bas de la zone fer, près de la zone d'injection de l'eau synthétique. Quant à la magnétite, son épaisseur diminue de l'entrée de la zone fer vers l'interface comme déjà expliqué ci-dessus, un gradient inversé de ces deux phases est donc observé au sein de la zone de fer pulvérulent.

Enfin, la magnétite a également été identifiée par  $\mu\text{DRX}$  (figure 4.18). Le pointé a été réalisé dans la zone fer à  $300\text{ }\mu\text{m}$  de l'interface poudre de fer/argilite, parallèlement à cette dernière. Ceci confirme sa présence au niveau de l'interface avec l'argilite malgré une épaisseur très réduite à ce niveau.

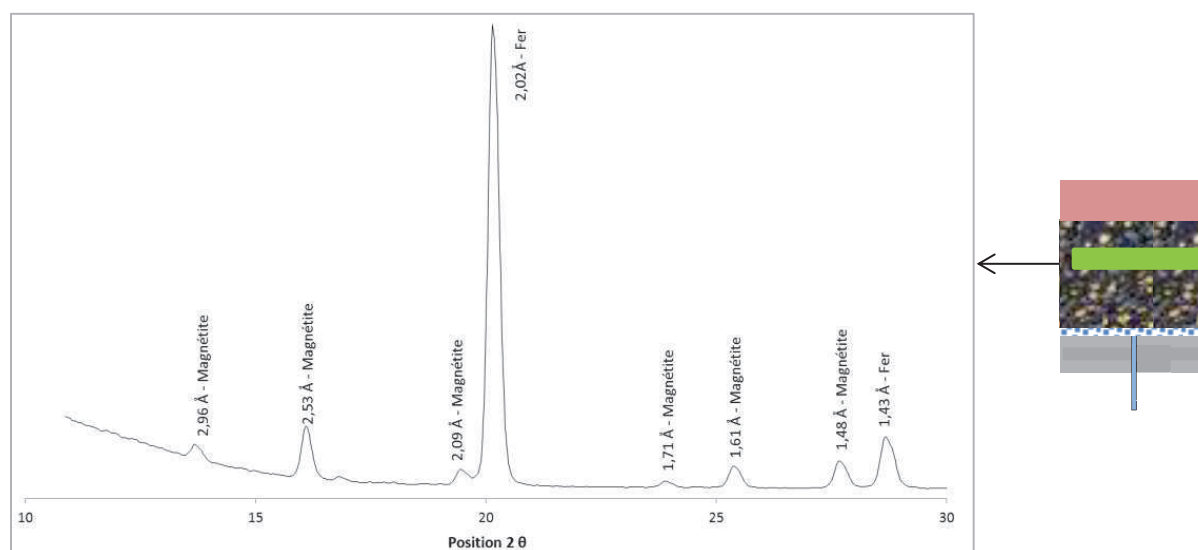


Figure 4.18. Diffractogramme de rayons X de la magnétite (montage en mode rasant, anode au molybdène, Mo  $\text{K}\alpha$ ,  $\lambda = 0,7321$ ) et localisation du pointé DRX parallèle à l'interface, dans la zone fer (Magnétite : fiche JCPDS 19-0629, fer : fiche JCPDS 06-0696).

La magnétite a été identifiée à la fois par spectroscopie Raman et  $\mu\text{DRX}$  au contraire de la chukanovite, seulement identifiée par Raman. Ceci peut être dû au fait que :

- La chukanovite est présente en faible quantité. En effet, malgré son observation au MEB, elle est présente en faible teneur car très poreuse. On se trouve donc en dessous de la limite de détection dans le volume d'analysé en  $\mu\text{DRX}$ .
- Le fort signal de fer peut masquer le signal de la chukanovite.

Deux phases minérales néoformées ont été identifiées dans la zone de fer pulvérulent, la magnétite et la chukanovite. Elles sont présentes selon un gradient inversé vis-à-vis de la distance à l'interface, la chukanovite étant préférentiellement observée à l'interface avec l'argilite et en entrée de cellule tandis que la magnétite est fortement présente en entrée et milieu de zone et moins à l'interface avec l'argilite (figure 4.19). La présence de ces deux phases confirme que l'environnement chimique régnant dans la zone de fer pulvérulent était réducteur. Il convient enfin de noter que la sidérite n'a pas été observée dans cette zone.

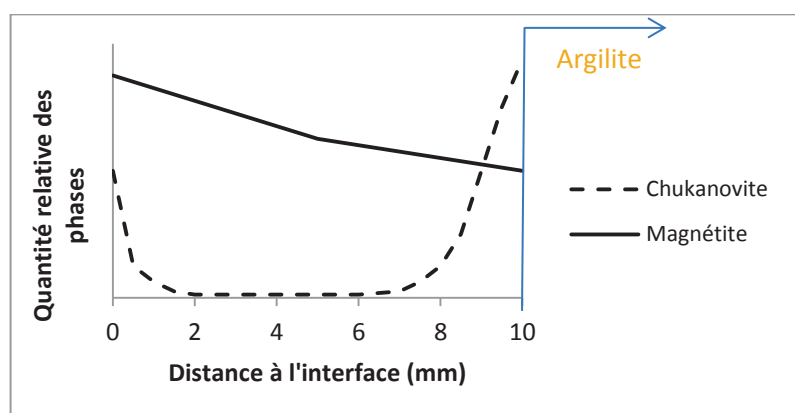


Figure 4.19. Graphique schématique représentant la présence relative de chaque phase dans la zone fer en fonction de l'interface (interface fer pulvérulent/argilite localisée à 10 mm) réalisé grâce aux observations Raman et MEB.

### 4.3.3.2 Mise en évidence de bactéries au sein de la poudre de fer

En fin d'essai, des observations MEB de la zone fer pulvérulents après broyage ont été réalisées (recouvrement or/palladium) (figure 4.20). L'échantillon dédié à cette manipulation ne contenait pas de résine. En effet, l'enrésinage n'ayant pas été réalisé sous vide, la résine ne pénètre que de deux millimètres maximum dans l'échantillon, au niveau de toutes ses faces. La présence de sphérules a alors été mise en évidence dans ces échantillons de fer pulvérulent. Des pointés MEB/EDS à faible énergie ont été réalisés au niveau de ces sphérules (2 et 5 keV) et les résultats sont présentés à la figure 4.20.

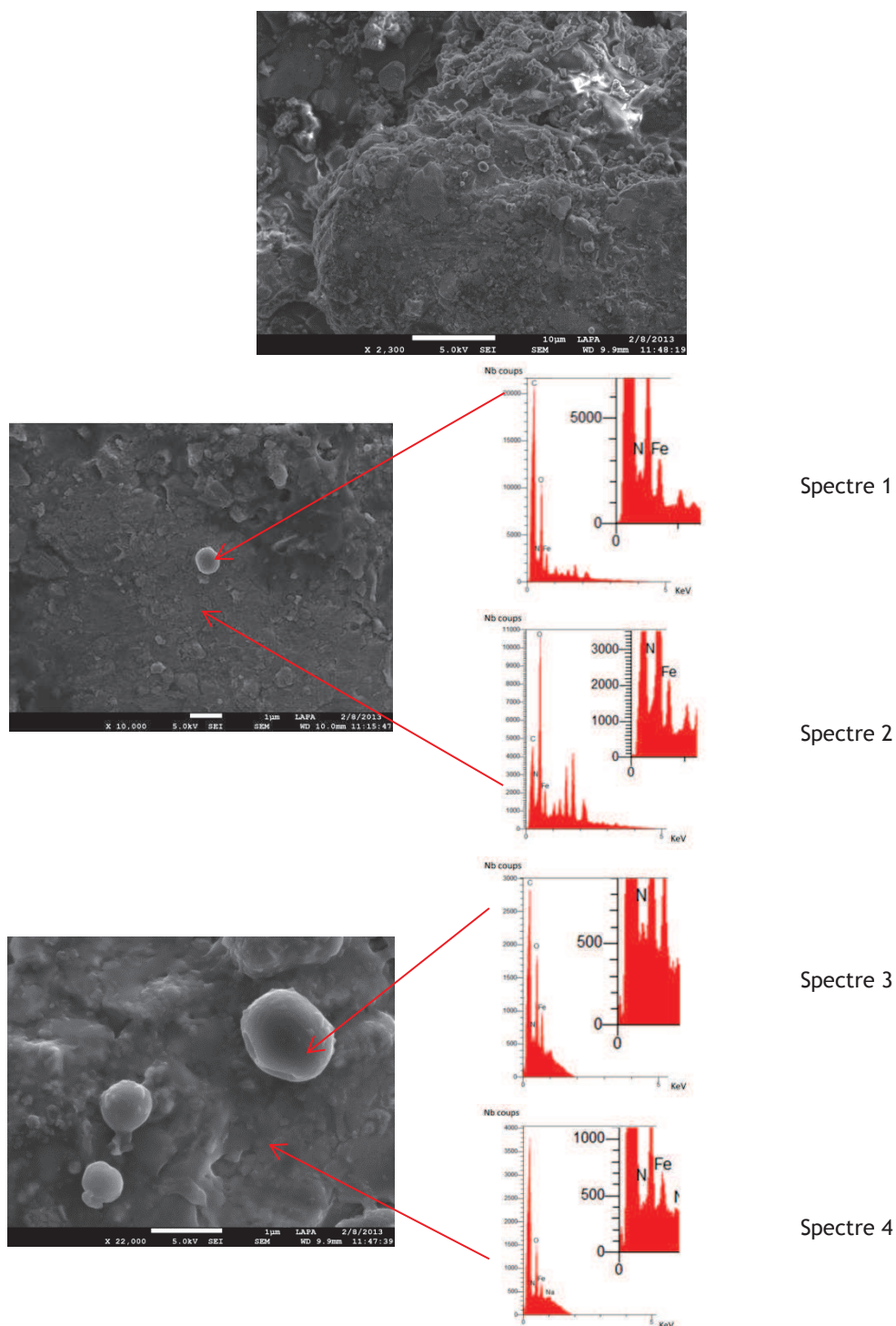


Figure 4.20. Photographies MEB de la poudre de fer après broyage et recouvrement or/palladium, spectres ponctuels MEB-EDS associés permettant de mettre en évidence la présence de bactéries.



Ces sphérules contiennent de l'azote (spectres 1 et 3, pic d'azote prononcé, observé) tandis que le milieu environnant n'en contient pas (spectres 2 et 4 pic d'azote, non observé). L'azote est un élément contenu dans la membrane cellulaire (PELMONT, 1993), ce qui confirme que ces sphères sont des microorganismes. Ceux-ci sont isolés, de petite taille et non organisés en biofilms. La forme initiale des bactéries introduites (forme allongée, présence d'un flagelle) n'est pas retrouvée et leur surface extérieure (la membrane extracellulaire) n'apparaît ni lisse ni homogène. Avant son observation au MEB, la cellule a été lyophilisée et l'échantillon de la cellule biotique à observer, a été broyé. Les étapes de préparation de l'échantillon ont pu provoquer la lyse des cellules, ce qui peut expliquer l'aspect des bactéries observé peu conforme à celui attendu.

#### 4.3.3.3 Mise en évidence d'un front de déplétion de calcium dans l'argilite

Une perturbation dans l'argilite de faible épaisseur, à l'interface avec la poudre de fer, a également été mise en évidence. Un premier front de perturbation caractérisé par une déplétion en calcium a été constaté. La figure 4.21 présente une photographie MEB de l'interface et deux cartographies MEB/EDS élémentaires : celles du carbone et du calcium. Le carbone, élément principal de la résine permet de mieux discriminer l'interface avec l'argilite, sur la cartographie du calcium.

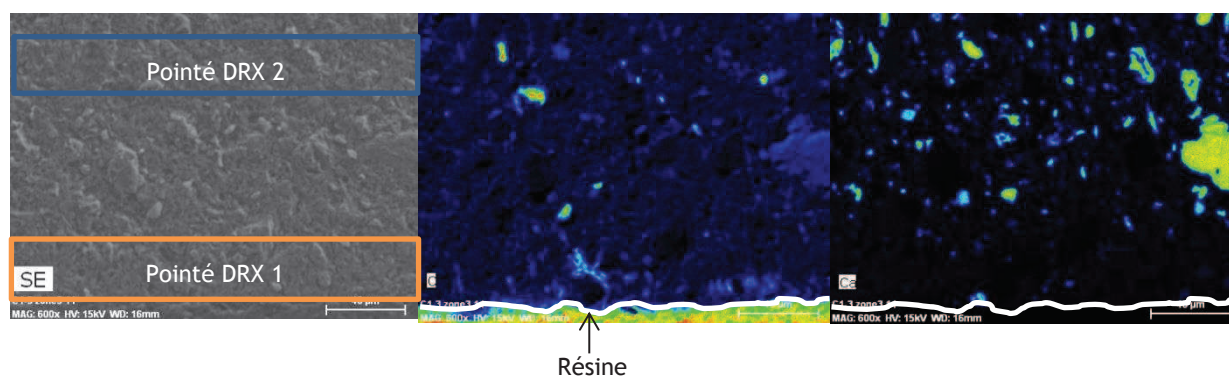


Figure 4.21. Photographie MEB et cartographie MEB/EDS élémentaire du carbone et du calcium de l'interface fer pulvérulent en bas, argilite en haut et localisation des aires d'analyse DRX.

Un front de déplétion en calcium, parallèle à l'interface poudre de fer/argilite est observé dans l'argilite, à l'interface avec la poudre. Son extension est variable et s'étend entre 60  $\mu\text{m}$  et 90  $\mu\text{m}$  selon la localisation de l'observation. La teneur en calcium dans la zone appauvrie est inférieure à 1 % atomique (limitation de quantification du MEB) (figure 4.22) alors que dans la zone non perturbée, la teneur en calcium varie entre 1 et 3 % atomique. Les variations observées dans cette zone sont introduites par la présence de cristaux contenant du calcium, principalement des cristaux de calcite. Bien que les variations de teneur en calcium observées entre les deux zones soient faibles, le front de déplétion est net.

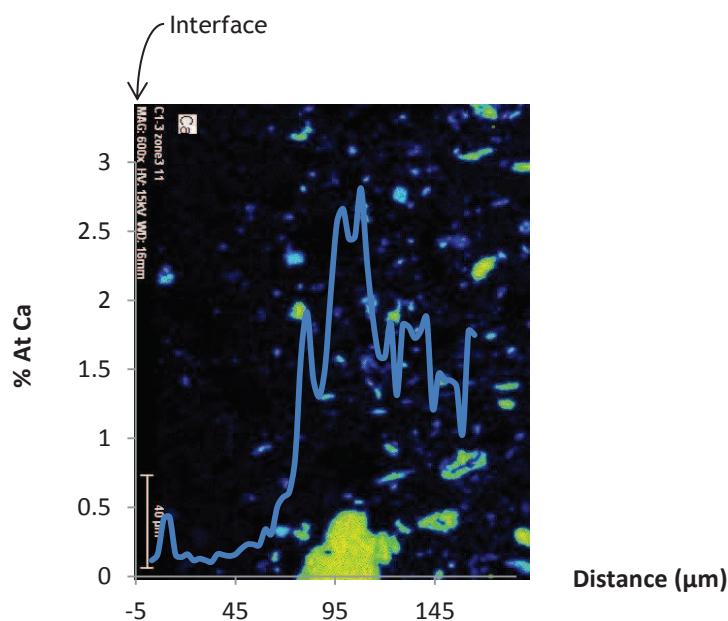


Figure 4.22. Cartographie MEB/EDS du calcium de l'interface fer pulvérulent/argilite, profil élémentaire moyenné du calcium (% atomique normé, en orange) superposé en fonction de la distance à l'interface. La teneur en calcium représente la valeur moyennée parallèlement à l'interface. (La cartographie a subi une rotation de 90 °C par rapport à la figure 4.21).

La déplétion en calcium est observée non seulement à l'interface fer pulvérulent/argilite mais également perpendiculairement à la fissure, de part et d'autre de celle-ci (figure 4.23). Deux fissures sont par ailleurs observées sur cette cartographie alors qu'une seule a été créée artificiellement. La fissure verticale située à gauche est la fissure artificielle, elle est débouchante en haut de l'échantillon observé. La seconde fissure, en diagonale sur la cartographie, présente une déplétion en calcium qui est observée également de part et d'autre de cette seconde fissure démontrant que cette fissure a été créée en début d'essai et non lors du démantèlement de la cellule. Les fissures ont de fait été circulantes, la déplétion en calcium étant observée à leur niveau.

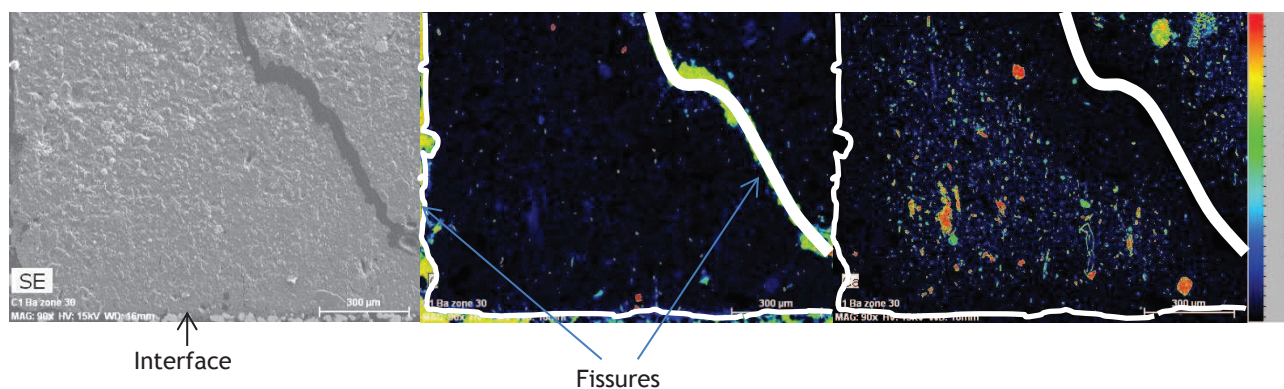


Figure 4.23. Photographie MEB et cartographies MEB/EDS élémentaires du carbone et du calcium de l'interface fer pulvérulent en bas, argilite en haut, au croisement de deux fissures.

Deux analyses DRX ont été réalisées dans la zone appauvrie en calcium et dans la zone non perturbée (figure 4.24). La localisation de ces pointés est donnée à la figure 4.21.

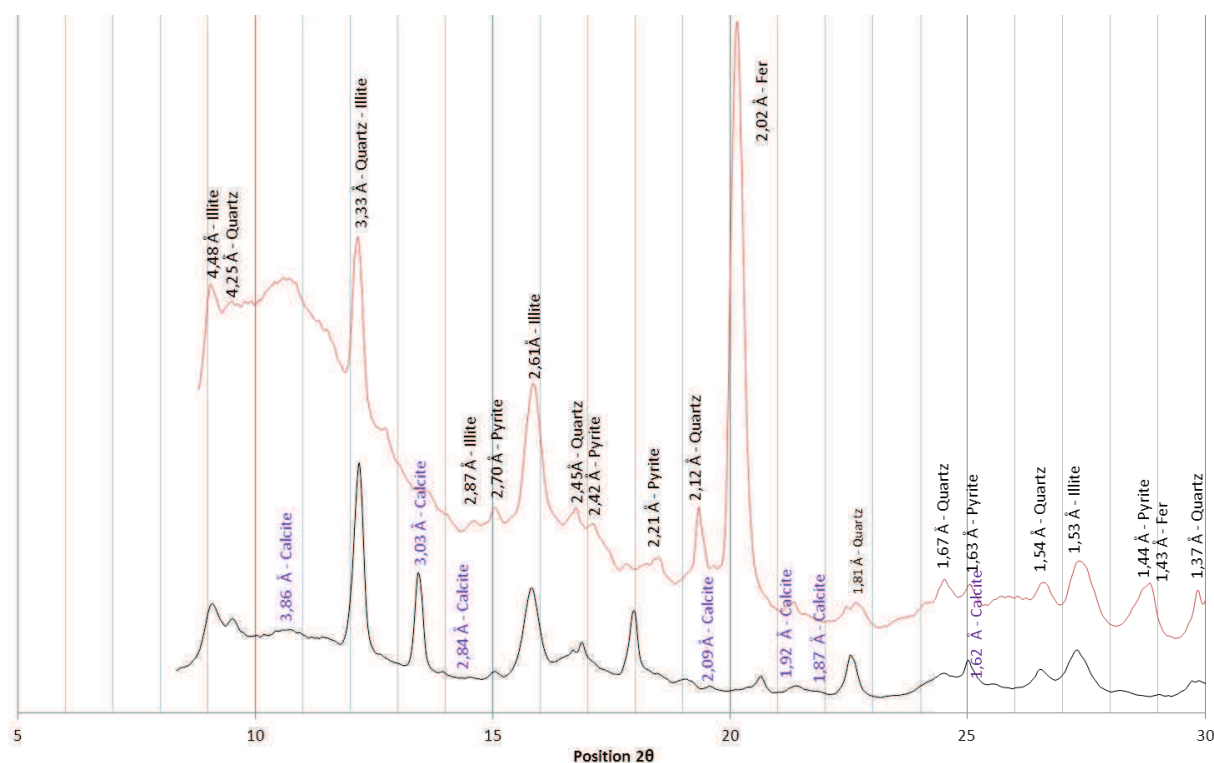


Figure 4.24. Diffractogramme de rayons X, (montage rasant, anode au molybdène, Mo  $\text{K}\alpha$ ,  $\lambda = 0,7321$ ) (Calcite : fiche JCPDS 05-0586, Fer : fiche JCPDS 06-0696, Illite : fiche JCPDS 09-0334, Pyrite : fiche JCPDS 46-1045, Quartz : fiche JCPDS 46-1045), pointé 1 en rouge zone appauvrie en calcium, pointé 2 en noir zone non perturbée.

Premièrement, un bruit de fond plus intense est observé sur les diffractogrammes. Celui-ci est dû au montage et est observé sur les diffractogrammes. Il s'agit d'un artefact de mesure.

Dans la zone appauvrie en calcium, les phases retrouvées habituellement dans l'argilite (Cf. diffractogramme de référence, figure 4.11) telles que la kaolinite, l'illite, la pyrite, le quartz sont mises en évidence sauf la calcite. Le fer métal est également identifié alors que le pointé n'a pas été réalisé à l'interface fer pulvérulent/argilite, mais bien dans la zone argileuse, la localisation du pointé étant donnée à la figure 4.21. Il est possible que des microparticules de fer métal se soient incrustées dans l'argilite lors de la préparation de l'échantillon non observées au MEB.

Au contraire, l'ensemble des phases constituant l'argilite de Tournemire, y compris la calcite est mis en évidence dans la zone non appauvrie en calcium. Il semble donc que la calcite initiale de l'argilite se soit dissoute dans la zone appauvrie en calcium.

Il convient de noter que dans la zone appauvrie les cristaux contenant du calcium, la calcite principalement, sont absents mais également que le bruit de fond en calcium est quasiment nul suggérant une dissolution des interstratifiés illite/smectite calcique, non stable pour des pH basiques. Par contre, ceci ne peut être le moteur de la dissolution de la calcite, cette phase étant stable pour les pH basiques. La précipitation importante de chukanovite dans la zone fer à l'interface avec l'argile est toutes fois à mettre en relation avec l'absence de calcite au niveau de la zone appauvrie en calcium dans l'argilite. Sa dissolution semble donc être due à un déplacement d'équilibre dans le sens de la dissolution de la calcite par consommation des carbonates lors de la précipitation de chukanovite.



Un front de déplétion en calcium est mis en évidence dans l'argilite, à l'interface avec la poudre. Les analyses par  $\mu$ DRX mettent en évidence l'absence de calcite dans la zone appauvrie en calcium. Au contraire, la calcite est mise en évidence dans la zone non appauvrie en calcium. La zone appauvrie en calcium ne contient pas de calcite, suggérant sa dissolution pendant l'expérimentation.

Le front de déplétion en calcium est mis en évidence non seulement à l'interface mais également de part et d'autre des fissures. Il convient également de noter que des fissures se sont créées pendant l'essai et qu'elles ont été circulantes.

#### 4.3.3.4 Mise en évidence d'une zone transformée d'argilite riche en fer

Parallèlement au front de déplétion en calcium, une zone enrichie en fer a été mise en évidence. La cartographie présentée ci-dessous (figure 4.25) est la même interface que celle présentée à la figure 4.21. Seules des cartographies élémentaires différentes sont présentées, à savoir celles du fer, du potassium, de la silice et de l'aluminium.

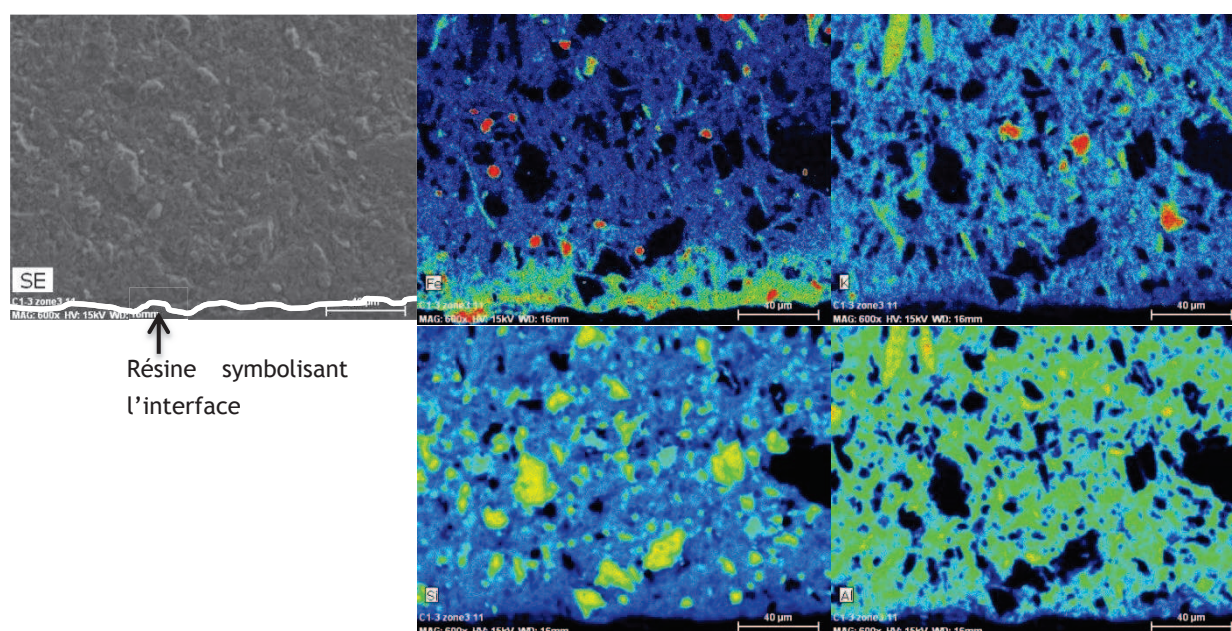


Figure 4.25. Photographie MEB et cartographies MEB/EDS élémentaires du fer, du potassium, de la silice et de l'aluminium de l'interface fer pulvérulent en bas, argilite en haut.

Un enrichissement en fer important est observé dans l'argilite selon un front qui s'étend sur 15  $\mu$ m maximum et n'est pas continu sur l'ensemble de l'interface fer pulvérulent/argilite. L'extension de cette perturbation en fer est donc inférieure à la perturbation en calcium. Aucune corrélation n'a pu être établie entre la présence de cet enrichissement et le contact ou non du fer pulvérulent avec l'argilite (interface entre les deux matériaux parfaite ou non). Cet enrichissement s'accompagne d'un appauvrissement en aluminium et potassium.

Un zoom de l'interface précédente enrichie en fer est réalisé afin de vérifier ces observations, il est présenté à la figure 4.26. L'interface est verticale et positionnée à 0  $\mu$ m, seule l'argilite est visualisée, la zone de fer pulvérulent se trouvant à gauche. Les profils d'évolution élémentaire du fer, de l'aluminium, de la silice et du potassium (% atomique) sont superposés sur les cartographies correspondantes.



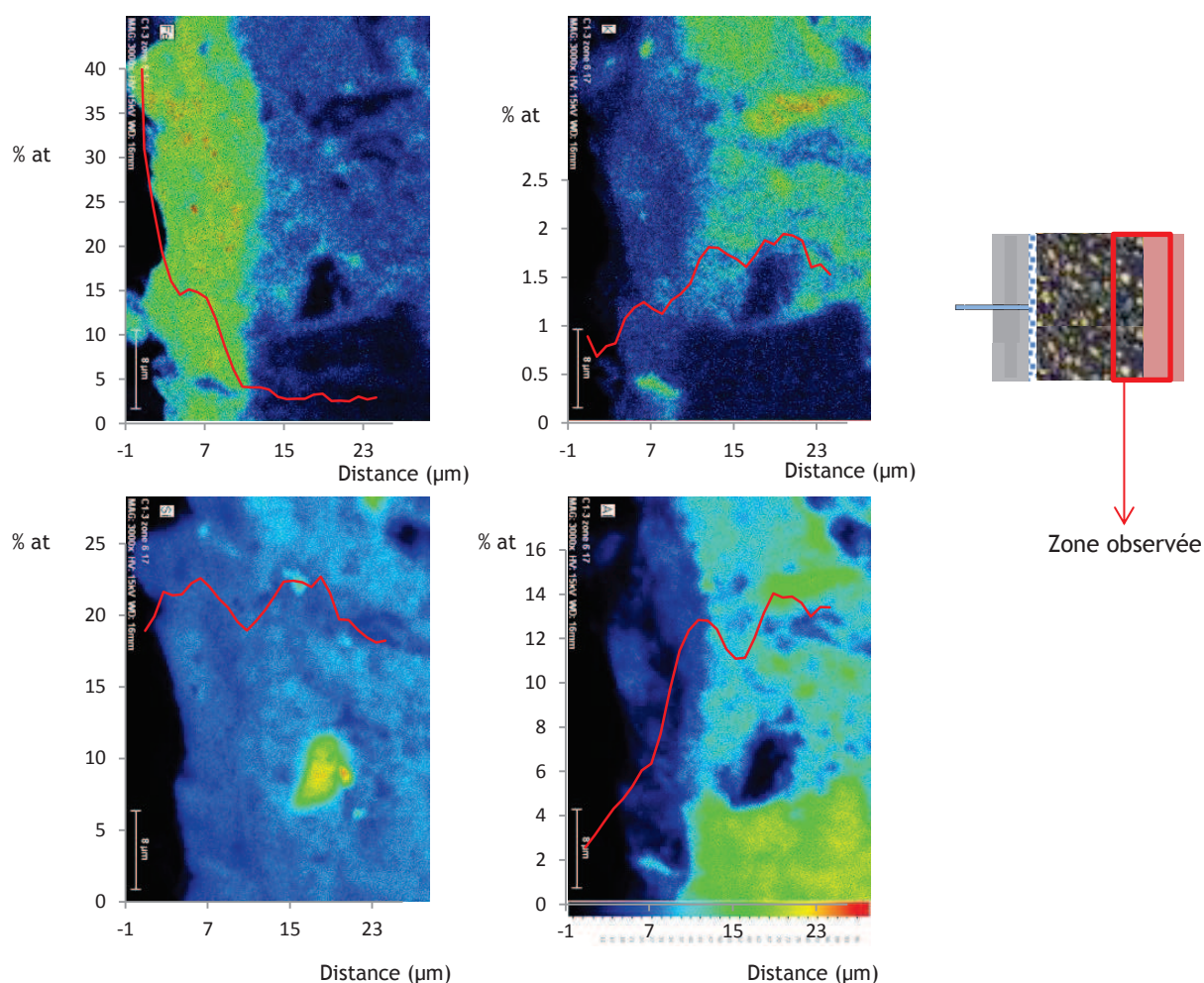


Figure 4.26. Cartographies élémentaires MEB-EDS de l'interface fer pulvérulent/argilite et évolution des profils élémentaires moyennés (pourcentage atomique) en fonction de la distance à l'interface.

Les zones d'enrichissement en fer et d'appauvrissement en aluminium et potassium sont superposées. Cette faible perturbation de l'argilite s'étend sur 12  $\mu\text{m}$ . Par ailleurs, la zone d'argilite s'étendant après 12  $\mu\text{m}$  n'est pas perturbée au vue des concentrations en silice (20 % atomique), en aluminium (11-14 % atomique) et en fer (3 % atomique).

Dans la zone perturbée, la concentration en fer est de l'ordre de 40 % atomique juste à l'interface (de 0 à 3  $\mu\text{m}$ ) puis diminue à 15 % atomique (3 à 12  $\mu\text{m}$ ). La concentration mesurée en début de profil est plus élevée, d'autant plus qu'il n'y a pas de fer métal sur la cartographie. L'interface n'étant pas parfaite, les premiers profils moyens réalisés contiennent à la fois de l'argilite perturbée riche en fer et de la résine (carbone). Le carbone n'est pas quantifié car c'est un élément léger, présent à la fois dans la couche de métallisation de l'échantillon et dans la résine. Les concentrations des autres éléments sont donc surestimées, les résultats étant exprimés en % atomique normé à 100. Finalement, la concentration en fer dans l'ensemble de la zone perturbée est considérée comme égale à 15 % atomique.

La teneur en aluminium est plus faible dans la zone perturbée (0-12  $\mu\text{m}$ ) que dans la zone saine, la présence du cristal contenant de l'aluminium en bas de la cartographie introduisant des variations. La concentration en potassium varie aux alentours de 2 % atomique dans la zone saine. La variation est inférieure à l'erreur réalisée sur la mesure, mais le front d'appauvrissement observé sur la cartographie est net. Au contraire, aucune variation de la teneur en silice n'est observée. L'augmentation de sa concentration est due à la présence d'un cristal contenant une forte proportion de silice, certainement du quartz.

Après 400 jours d'expérimentation, une perturbation en fer de faible extension (maximum 15  $\mu\text{m}$ ) est observée. Cette perturbation n'est pas homogène au niveau de toutes les interfaces. L'enrichissement en fer corrélé à un appauvrissement en aluminium et potassium est mis en évidence dans la zone perturbée, la silice n'étant pas perturbée. Ceci suppose une réactivité des phases silicatées.

Aucune information complémentaire n'est obtenue par  $\mu\text{DRX}$  et spectrométrie Raman. En effet, la largeur du faisceau de  $\mu\text{DRX}$  est supérieure à l'étendue de la perturbation. La fluorescence due au matériau argileux ne permet aucune identification des phases par spectroscopie Raman.

#### 4.3.3.5 Impact de la fissure

Comme déjà évoqué ci-dessus (paragraphe 4.3.3.3), des fissures ont été créées pendant l'essai en plus de la fissure artificielle présente initialement. Ces fissures ont été circulantes, des zones d'appauvrissement en calcium ayant été mis en évidence de part et d'autre de celle-ci. Cependant, ces zones d'appauvrissement ne s'étendent pas sur toute la hauteur de l'échantillon mais seulement sur une distance d'ordre millimétrique. Il convient de noter qu'aucun enrichissement en fer n'a pas été relevé à leur niveau. Une perturbation en fer avait pourtant été notée à la base de la fissure par tomographie aux rayons X. D'après les observations MEB, il semble que cette perturbation soit due à de la poudre de fer qui a migré dans la fissure en début d'essai ou lors de la perte de confinement du système engendrant alors le décollement des deux demi-cylindres d'argilite.

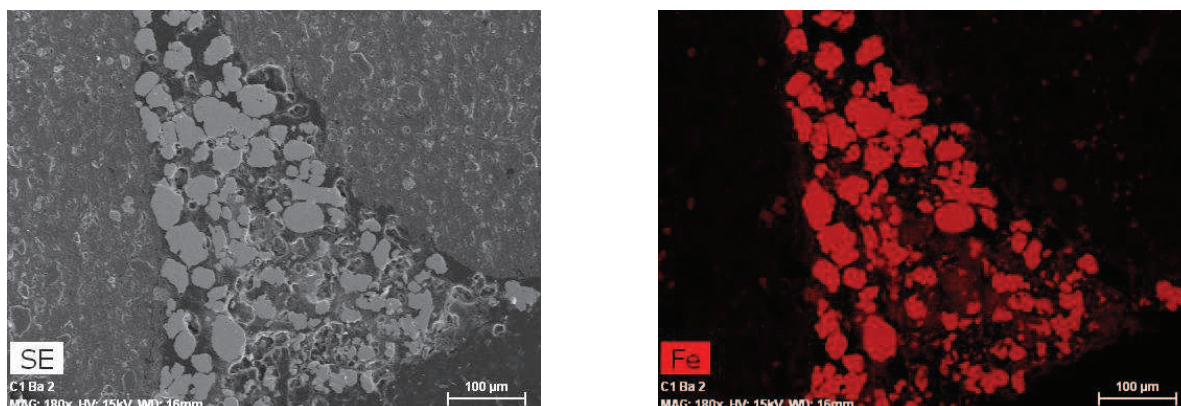


Figure 4.27. Fissure artificielle contenant du fer métal en poudre, photographie MEB en électrons secondaires et cartographie élémentaire du fer.

Après déconfinement de la cellule et la préparation de l'échantillon, la fissure artificielle présente une épaisseur d'environ 60 à 80  $\mu\text{m}$ . L'enrésinage a été réalisé alors que le système n'était plus sous pression. Cette épaisseur ne peut donc être considérée que comme la borne haute de l'épaisseur de la fissure pendant l'essai.

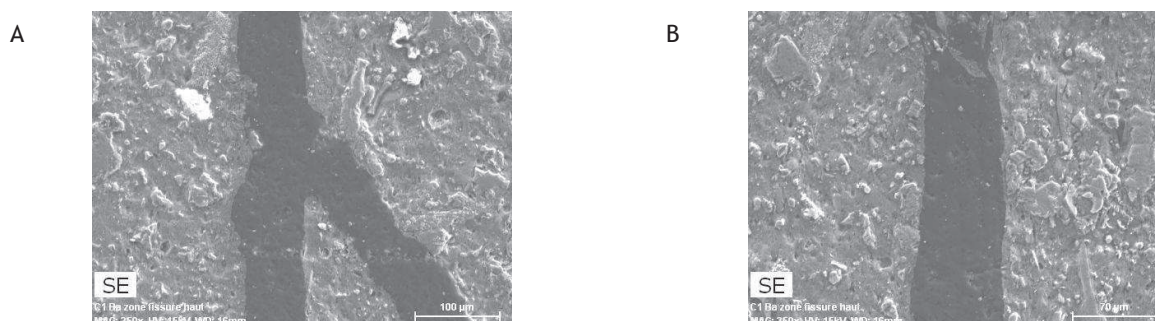


Figure 4.28. Visualisation de l'épaisseur de la fracture en bas (A) et en haut du cylindre d'argilite (B).

Dans la zone fer en amont de la fissure, la magnétite et la chukanovite sont également mises en évidence. Aucune différence n'a été notée par rapport aux zones de fer pulvérulent où l'influence de la fissure est moindre à savoir au niveau des bords extérieurs de la zone fer.

Aucune réactivité particulière n'a été observée au niveau de la fissure dans la zone argilite mise à part le front de déplétion en calcium observée de part et d'autre des fissures. Aucune différence n'est observée à la base de la fracture dans la zone fer. Son épaisseur semble être de l'ordre de 70  $\mu\text{m}$  après déconfinement et préparation de l'échantillon pour observations.

#### 4.3.3.6 Bilan

L'ensemble des techniques utilisées mettent en évidence une faible extension des perturbations des matériaux argileux et métalliques.

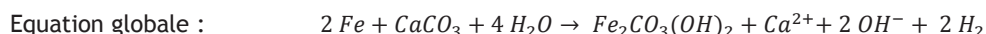
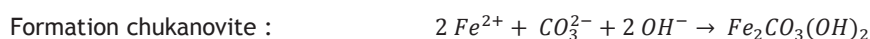
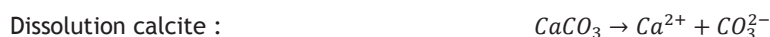
Les grains de fer sont toujours observés et de taille variable. Deux phases néoformées ont été mises en évidence dans la zone de fer pulvérulent :

- de la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , composé mixte  $\text{Fe}^{(II)}/\text{Fe}^{(III)}$ ) ;
- de la chukanovite, un hydroxycarbonate de  $\text{Fe}^{(III)}$  ( $\text{Fe}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ).

La sidérite (carbonate de  $\text{Fe}^{(II)}$ ) n'a pas été observée.

Le milieu environnant lors de la formation de ces deux phases était réducteur. Ces deux phases ont par ailleurs déjà été mises en évidence lors des études des interactions fer/argile du COX (SCHLEGEL *ET AL.*, 2008; SCHLEGEL *ET AL.*, 2010; DE COMBARIEU *ET AL.*, 2011).

En dehors de la magnétite, aucune phase contenant du fer de valence III n'a été observée. Ceci confirme que l'ensemble des précautions prises pendant la préparation de l'échantillon et les observations sont suffisantes afin d'éviter toute perturbation des matériaux. Par ailleurs, l'épaisseur de magnétite autour des grains de fer diminue de l'entrée de la zone fer (zone d'injection) à l'interface fer/argile. La chukanovite est localisée en faible quantité en entrée de cellule et majoritairement à l'interface avec l'argilite. La localisation particulière de la chukanovite est à mettre en relation avec la source de carbonates présents à la fois sous forme dissoute dans l'eau synthétique et dans l'argilite sous forme de calcite. En effet, une déplétion en calcium a été mise en évidence dans l'argilite à l'interface avec le fer pulvérulent, suggérant la dissolution de la calcite, phénomène supposé par SCHLEGEL *ET AL.* (2008). La dissolution de cette phase fournit des carbonates nécessaires à la formation de chukanovite selon les réactions ci-dessous :



Il convient cependant de noter que le pH augmentant dû à la corrosion du fer, la calcite est stabilisée. Sa dissolution est certainement due à un déplacement d'équilibre après consommation des carbonates en solution par précipitation de chukanovite.

Toutefois, se pose la question du calcium libérée par la dissolution de la calcite qui peut être échangé au sein des feuillets argileux ou être incorporé au sein de nouvelles phases calciques, telle que la calcite. Cependant, aucune

nouvelle phase ayant incorporée du calcium n'a été observé. Ceci sera également discuté à l'aide des modélisations à l'aide des outils de modélisation présentées au chapitre 5.

Pour ce qui concerne les perturbations de l'argilite, deux fronts de perturbation sont identifiés. Comme déjà évoqué ci-dessus, un premier front d'appauvrissement en calcium corrélé à la dissolution de la calcite et celle des interstratifiés illite smectite riches en calcium, qui s'étend entre 60 et 90  $\mu\text{m}$  à l'interface a été mis en évidence. Ce front d'appauvrissement est également mis en évidence de part et d'autre des fissures. Un second front plus faible en termes d'extension, un front d'enrichissement en fer s'étendant sur 10 à 15  $\mu\text{m}$  environ est également observé signifiant que le fer a migré dans l'argile, phénomène observé lors des études des interactions entre ces deux matériaux en système intégré (CARLSON *ET AL.*, 2007; MARTIN *ET AL.*, 2008; SCHLEGEL *ET AL.*, 2008; SCHLEGEL *ET AL.*, 2010; DE COMBARIEU *ET AL.*, 2011). Cet enrichissement en fer est corrélé à un appauvrissement en aluminium, potassium tandis que la teneur en silicium ne varie pas (SCHLEGEL *ET AL.*, 2008), ce qui suggère une réactivité particulière des phases argileuses à savoir des phénomènes de dissolution/précipitation ou encore de sorption (échange et/ou complexation de surface) du fer sur ces phases argileuses. Enfin, il convient de noter que l'extension des perturbations n'est pas homogène au niveau de toute l'interface fer pulvérulent/argilite.

Des microorganismes isolés, non organisés en biofilms ont été identifiés dans la zone de fer pulvérulent par observations et analyses MEB/EDS. Cependant, aucune différence concernant les phases identifiées ou les épaisseurs perturbées des matériaux n'a été observée en présence ou non de bactéries au niveau de cette interface.

Enfin, comme le montrent les analyses en tomographie aux rayons X de nouvelles fissures ont été identifiées en plus de la fissure artificielle. Les perturbations se propagent de part et d'autre de ces nouvelles hétérogénéités, notamment l'appauvrissement en calcium, confirmant qu'elles ont été créées en début d'essai et circulantes pendant l'essai. SCHLEGEL *ET AL.* (2010) observent la propagation de perturbation en fer le long des fractures créées pendant l'essai. Lors des observations après décompression du système et préparation des échantillons, l'épaisseur de la fissure artificielle varie entre 60 et 80  $\mu\text{m}$ .

La figure 4.29 présente un schéma récapitulant les observations réalisées à l'interface fer pulvérulent/argilite.

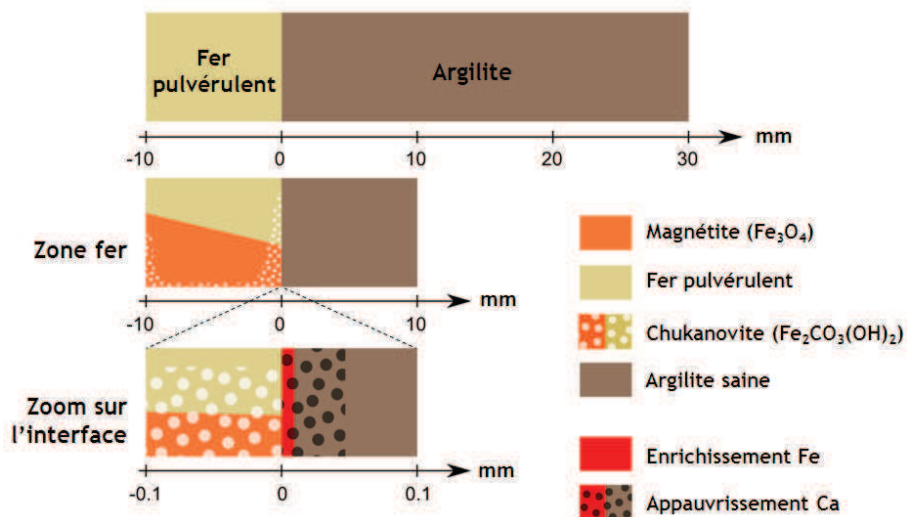


Figure 4.29. Schéma descriptif des observations faites à l'interface fer pulvérulent/argilite avec et sans bactéries (a) état initial, (b) corrosion du fer pulvérulent, (c) zoom sur la zone fer, (d) zoom sur l'argilite transformée.

#### 4.3.4 INTERFACE FER MASSIF/ARGILITE : FACIES 1

Le faciès d'interaction présenté dans cette partie a été observé à l'interface fer massif/argilite, avec et sans bactéries (figure 4.30), indépendamment de la cellule considérée.





Figure 4.30. Localisation de l'interface observée, coupe longitudinale et transversale, avec et sans bactéries, interface fer massif/argilite

#### 4.3.4.1 Observations

La figure 4.26 présente les observations MEB et les profils d'évolutions élémentaires réalisés par analyses MEB/EDS de l'interface fer massif/argilite. Ce faciès est observé dans chaque cellule, abiotique et biotique. Le barreau de fer massif est situé à gauche et l'argilite à droite.

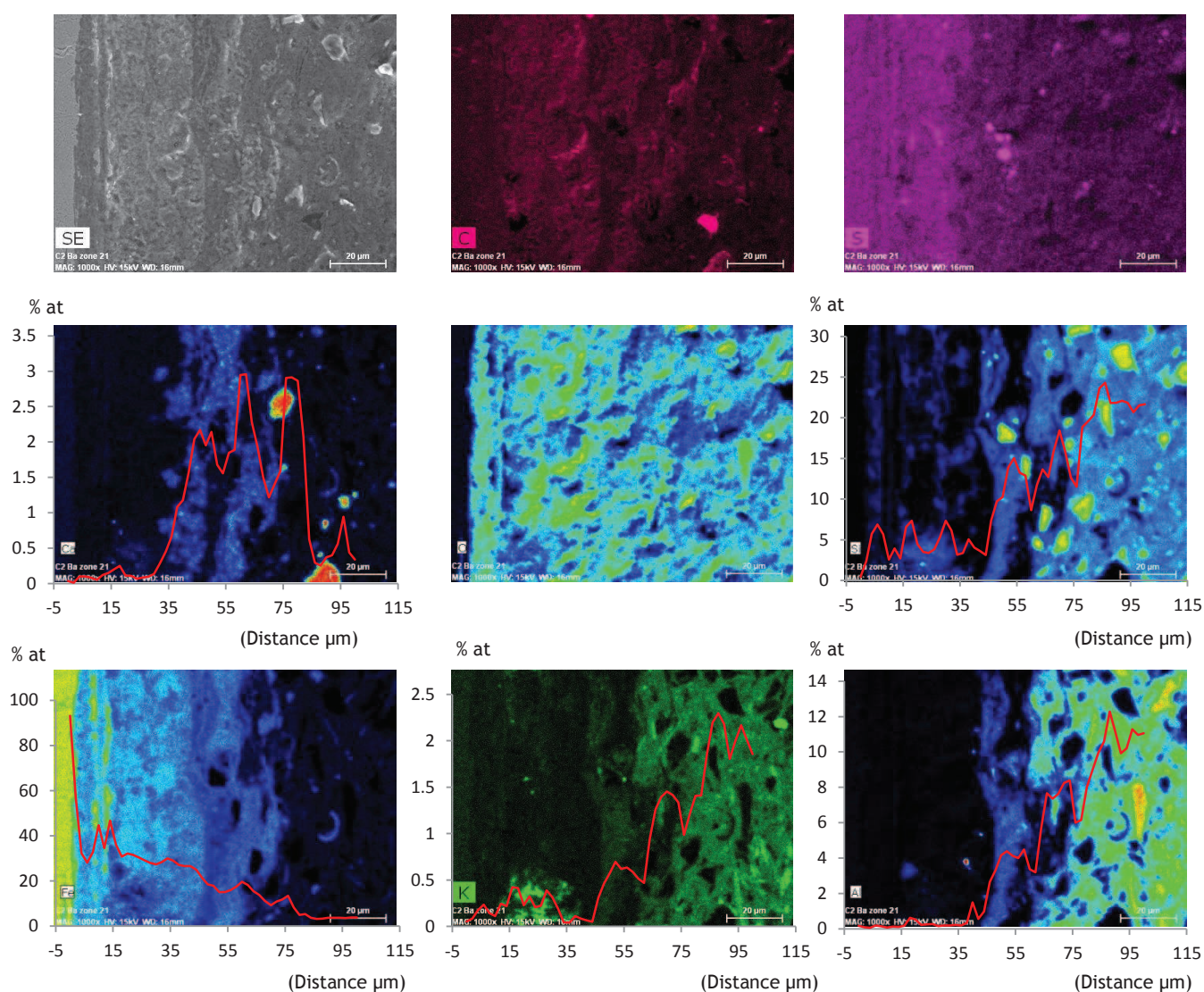


Figure 4.31. Cartographie élémentaire de l'interface fer massif/argilite (de haut à gauche à bas à droite, image SE, carbone, soufre, calcium, oxygène, silicium, fer, potassium, et aluminium. Les profils d'évolution élémentaire moyennés en pourcentage atomique sont superposés en rouge en fonction de la distance à l'interface (échelle : 20 μm)

Au vu des cartographies présentées ci-dessus, quatre zones homogènes en teneur élémentaire sont distinguées selon la figure 4.32, de gauche à droite, intitulées zones 1, 2, 3 et 4.

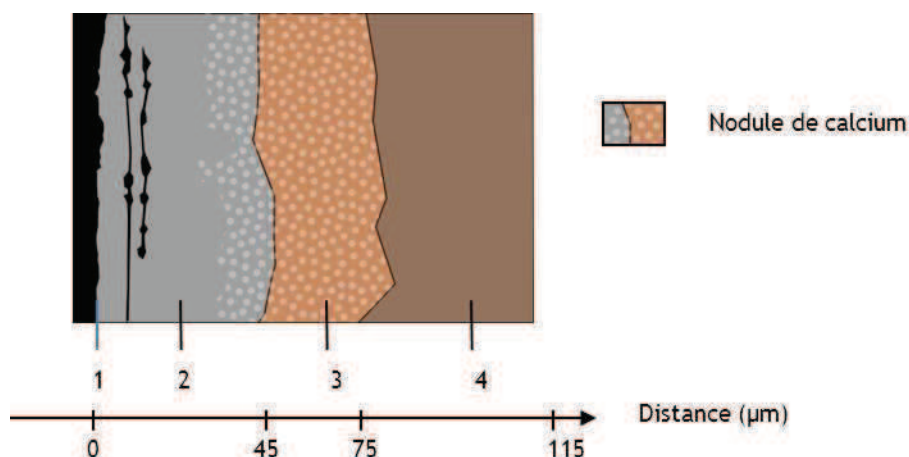


Figure 4.32. Schéma de synthèse coupe longitudinale, interface fer massif/argilite

#### ZONE 1

La zone 1, contenant essentiellement du fer (% atomique supérieur à 95 %) est le fer massif introduit initialement.

#### ZONE 2

La zone 2 s'étend sur 50  $\mu\text{m}$ . L'image en électrons secondaires met en évidence une structure poreuse des phases la composant. En effet, le carbone, l'élément majoritaire de la résine utilisée lors de la préparation de l'échantillon, s'est introduit dans les zones les plus poreuses. L'augmentation de porosité dans cette zone est due à la présence de phases sous forme de filaments, de croissance anisotrope. Ceci est vérifié au niveau d'autres zones où le même faciès est observé. La formation de ce type de phases suggère qu'un volume libre disponible était présent lors de leur formation. Après l'introduction du barreau dans l'argilite lors du montage, un espace de quelques dizaines de micromètres subsistait entre le barreau et l'argilite permettant l'insertion du barreau. Il apparaît donc difficile de replacer l'interface initiale du barreau avant corrosion sur ce faciès.

Par ailleurs, l'élément principal de cette zone est le fer (30 % atomique). Deux liserés de fer verticaux sont observés situés à 12 et 14  $\mu\text{m}$  de l'interface. Ils contiennent 40 % atomique de fer. Ces liserés sont certainement des artefacts dus à la préparation de l'échantillon où à l'état de surface initial du barreau. La surface du fer semble en effet présenter des copeaux, résidus de la préparation du barreau de fer, et pourrait expliquer les observations faites en coupe longitudinale (figure 4.33).

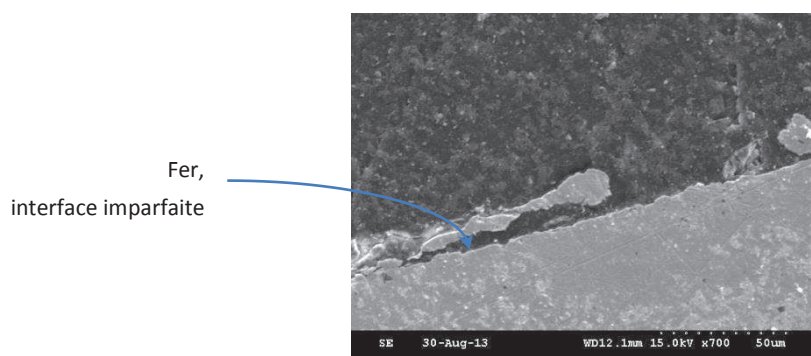


Figure 4.33. Etat de surface initial du barreau de fer massif présentant des copeaux, résidus de la préparation du barreau, coupe transversale

Cette zone contient également de la silice à une plus faible teneur que la teneur de l'argilite saine. Le potassium et l'aluminium sont inférieurs à la limite de quantification du MEB (1 %). Deux nodules d'aluminium sont toutefois distingués. Ce sont certainement des particules argileuses arrachées lors de la préparation de l'échantillon et non des néoformations de phases contenant de l'aluminium. Enfin, des nodules contenant du calcium sont observés à l'extrémité de cette zone, en contact avec la zone 3. Ils s'étendent ainsi de 35 à 75  $\mu\text{m}$ , se superpose à la fois sur les zones 2 et 3. Ces derniers sont présents sur tous les faciès de ce type 1 (figure 4.34).

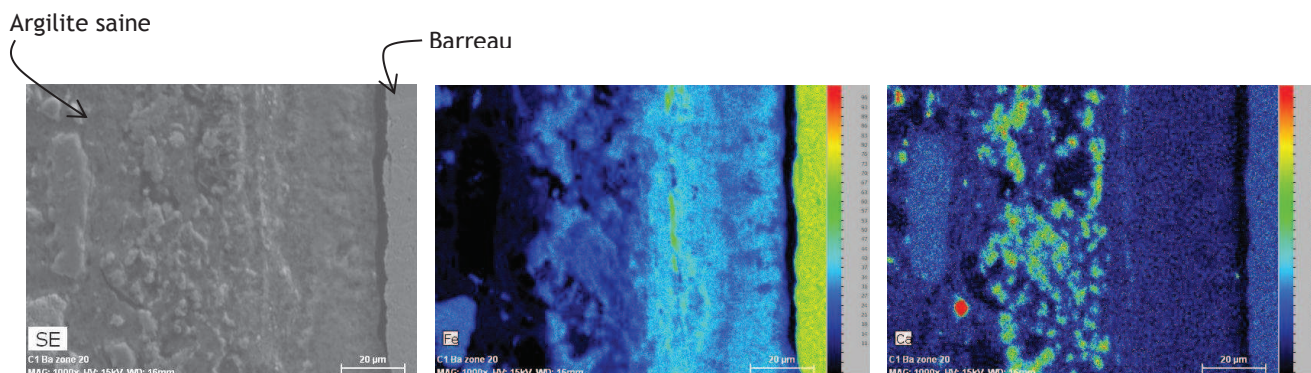


Figure 4.34. Mise en évidence de nodules de calcium à l'interface fer massif/argilite, Photographie MEB en électrons secondaires et cartographie élémentaire du fer et du calcium.

Des pointés EDS ont été réalisés afin d'estimer la teneur en calcium des nodules de calcium précédemment mis en évidence. Au vu des faible teneur en calcium mise en évidence de 3 à 5 % atomique tandis que le fer varie autour de 25 % atomique, il pourrait s'agir de sidérite calciée substituée déjà mise en évidence au cours des interactions fer argile par SCHLEGEL ET AL. (2008) et MARTIN ET AL. (2008).

Cette zone est la zone principalement formée de produits de corrosion, appelée dès lors zone de produit de corrosion (PC).

### ZONE 3

La zone 3 est délimitée par observation d'une variation nette de la teneur en certains éléments :

- Une augmentation nette de la teneur en aluminium, inférieure à 1 % dans la zone 2, comprise entre 6 et 8 % dans la zone 3 ;
- Une augmentation nette de la teneur en silice d'environ 5 % dans la zone 2, variant entre 10 et 15 % dans la zone 3 ;
- Une augmentation nette de la teneur en potassium, inférieure à 1 % dans la zone 2, comprise entre 1 et 1,5 % dans la zone 3 ;
- Une diminution de la teneur en fer, 30 % dans la zone 2, à 15 % dans la zone 3.

Cette zone s'étend sur 30 à 40  $\mu\text{m}$ .

### ZONE 4

Enfin, la zone 4 contient essentiellement de la silice (20 % atomique), et de l'aluminium (10 % atomique). Ces teneurs sont en adéquation avec les teneurs retrouvées dans l'argilite saine (Cf. composition atomique de l'argilite saine, figure 4.11). Des nodules contenant du soufre et du fer sont observés, de la pyrite, phase composant naturellement l'argilite. Au vu de ces résultats, cette zone est l'argilite saine, non perturbée.

L'aluminium, le potassium et la silice étant des éléments présents uniquement dans l'argilite, la limite originelle de l'argilite peut être localisée à deux endroits :

- premièrement, entre la zone 3 et la zone 4 : dans ce cas la présence d'aluminium, de silice et de potassium dans la zone 3 pourrait être expliqué par un mécanisme de dissolution de la matrice argileuse ou encore par un effritement de la matrice argileuse lors de l'introduction du barreau. Dans ce cas, la porosité devrait être

très élevée entre les particules, ou la formation d'un ciment autour des particules créé par la précipitation de nouvelles phases. Ceci n'est pas observé ici.

- deuxièmement, entre la zone 2 et la zone 3 : la présence d'aluminium, de potassium et de silice dans la zone 3 pourrait être expliquée par la transformation de phases silicatées.

Le schéma de l'interface (figure 4.32) est alors complété par ces observations.

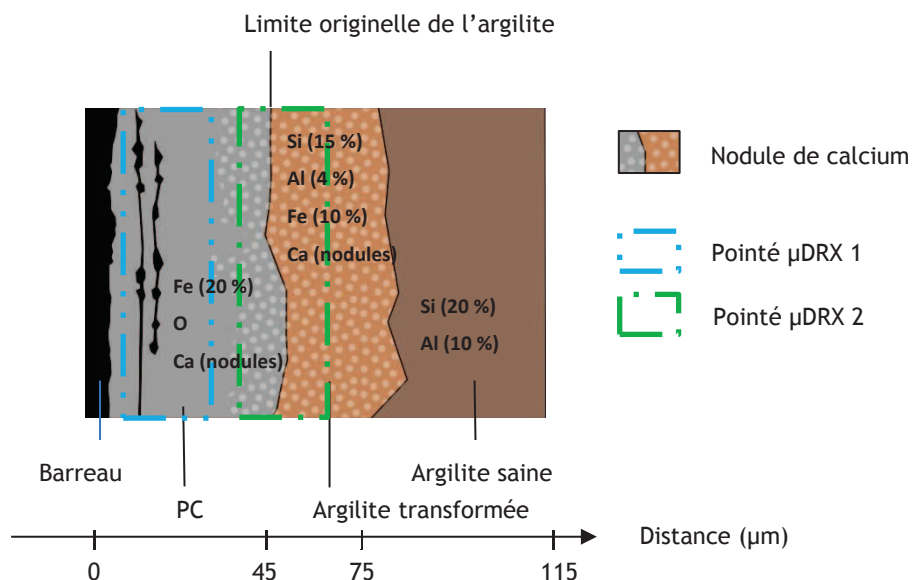


Figure 4.35. Schéma de synthèse, coupe longitudinale, interface fer massif/argilite, éléments majoritaires et localisation des pointés de  $\mu$ DRX.

La chukanovite a été identifiée dans la zone 2, la zone de produits de corrosion (PC), plutôt en couche interne de la zone de PC ainsi que la sidérite par analyse DRX. La magnétite n'a pas été identifiée. Les deux diffractogrammes sont donnés à la figure 4.36 et la figure 4.37, leur localisation étant donnée à la figure 4.35.



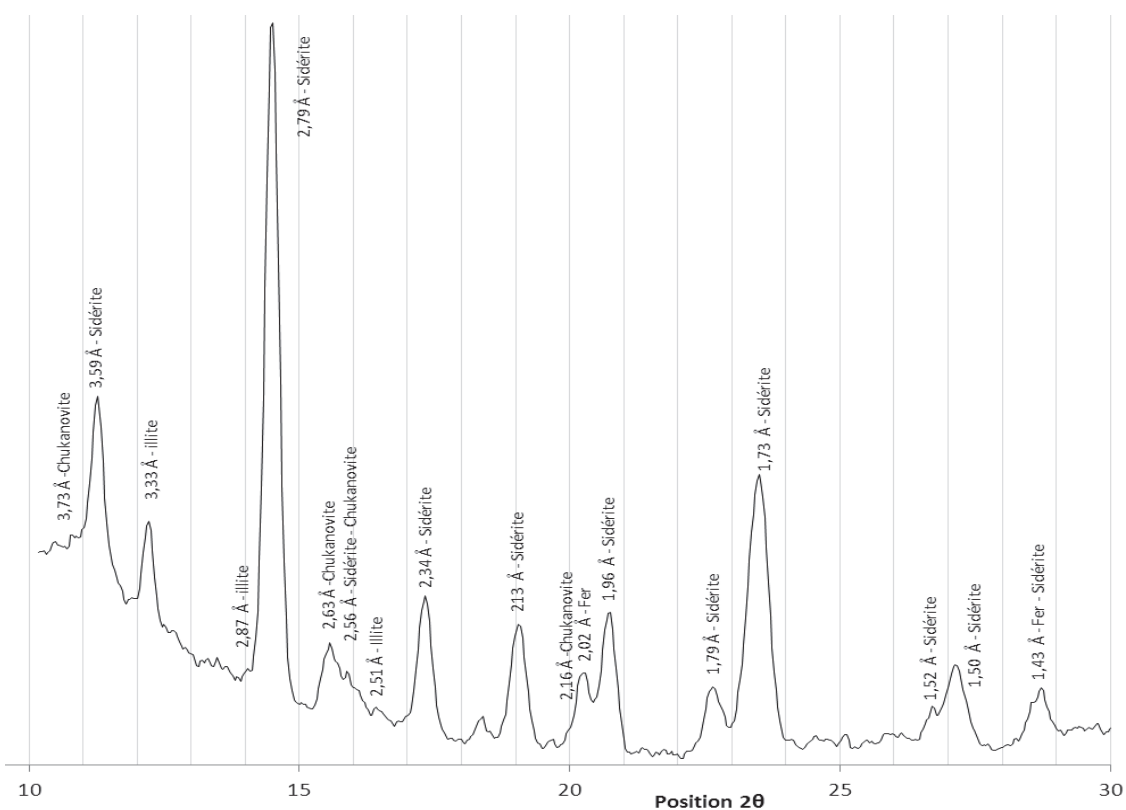


Figure 4.36. Diffractogramme de rayons X (montage rasant, anode au molybdène, Mo-ka,  $\lambda = 0,7321$ ) (Chukanovite : fiche JCPDS 33-0650, Illite : fiche JCPDS 09-0334, Siderite : fiche JCPDS 29-0696), pointé 1

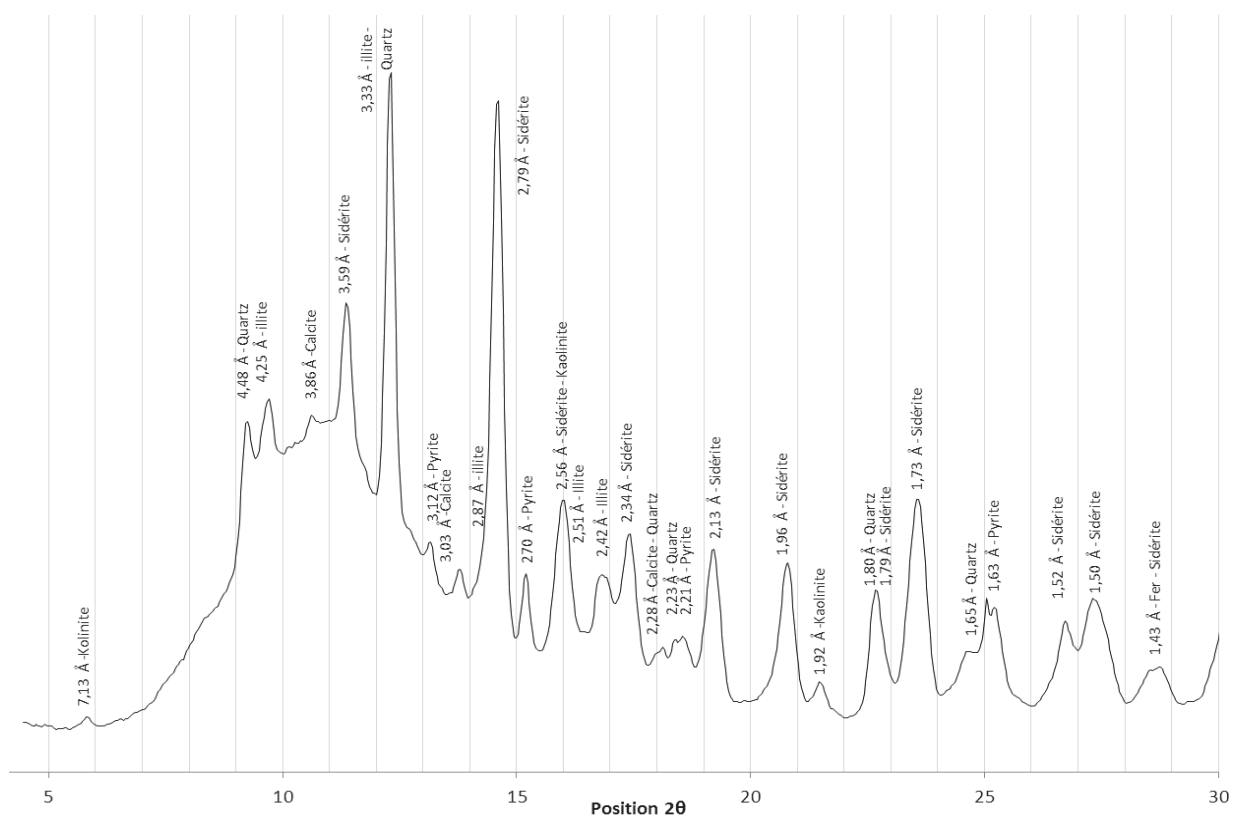


Figure 4.37. Diffractogramme de rayons X (montage rasant, anode au molybdène, Mo ka,  $\lambda = 0,7321$ ) (Calcite : fiche JCPDS 05-0586, Illite : fiche JCPDS 09-0334, Kaolinite : JCPDS 17-1784, Pyrite : fiche JCPDS 46-1045, Quartz : fiche JCPDS 46-1045, Siderite : fiche JCPDS 29-0696), pointé 2

La chukanovite et la sidérite n'ont cependant pas été observé par  $\mu$ Raman du fait de fond de fluorescence important dû à la proximité de l'environnement argileux.

Dans la zone argilite transformée, seule la sidérite a été identifiée alors que les phases typiquement rencontrées lors de la perturbation de phases argileuses en présence de fer telles que les phases de la famille des serpentines ne sont pas observées. Ces phases sont certainement mal cristallisées et par conséquent difficilement détectables par les techniques à disposition. Il est également possible que leur signal soit masqué par celui des autres phases à cause de leur faible proportion dans le matériau et de leur faible cristallisation. Le schéma de l'interface (figure 4.32) est alors complété par ces observations.

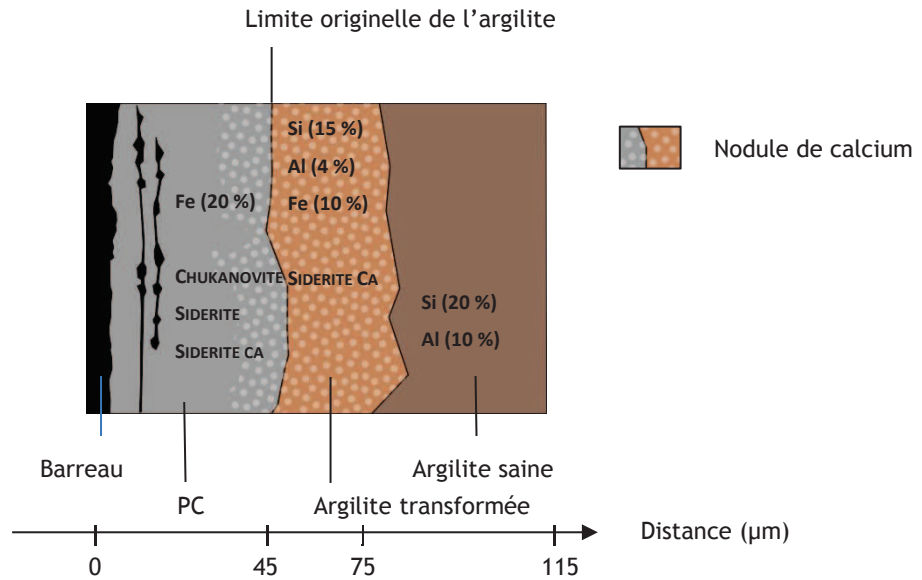


Figure 4.38. Schéma de synthèse, coupe longitudinale, interface fer massif/argilite, éléments et phases majoritaires.

L'interface fer massif/argilite a également été observée en coupe transversale (figure 4.39).

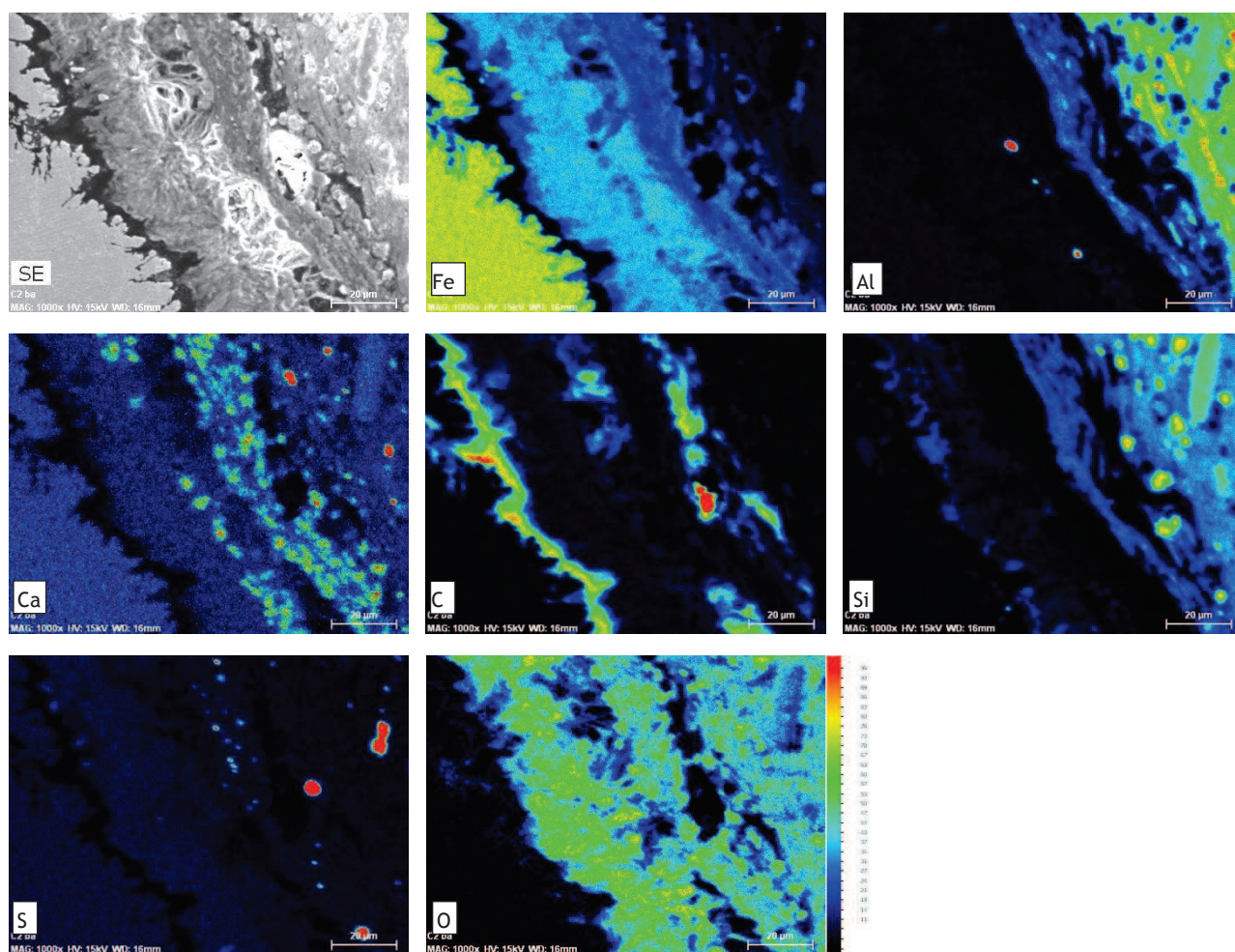


Figure 4.39. Photographie MEB en électrons secondaires et cartographies élémentaires de l'interface fer massif/argilite (fer, aluminium, calcium, carbone, silicium, soufre et oxygène)

Le même découpage en zones que celui de l'interface en coupe longitudinale a été réalisé (figure 4.40), une chimie identique est également observée. Cependant, une nouvelle zone riche en carbone essentiellement est mise en évidence à la limite entre le barreau et la zone de PC. Il s'agit d'un espace rempli de résine formé lors de la préparation de l'échantillon. La similitude des frontières de chaque zone confirme le décrochement. La formation de cet espace ne sera donc pas prise en compte dans le raisonnement.

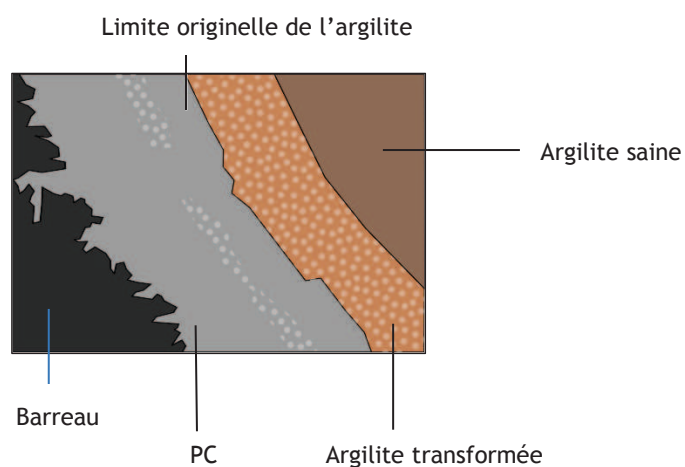


Figure 4.40. Schéma de synthèse, coupe transversale, interface fer massif/argilite

#### ZONE BARREAU

La surface du barreau de fer massif est nettement crénelée par comparaison avec l'état de surface initial du barreau de fer (figure 4.33). Ceci laisse supposer des processus de corrosion importants à son niveau. Cet état de surface après 400 jours d'expérimentation peut également être à l'origine de l'observation du bandeau de fer métal en coupe longitudinal (figure 4.31 et figure 4.32). Il apparaît donc compliqué de conclure quant à l'origine de ce liseré de fer métal dans la zone de PC.

#### ZONE PC

Pour ce qui concerne la zone de PC, la présence de phases filandreuses est à nouveau mise en évidence générant une porosité importante. Le fer et l'oxygène sont les éléments majoritaires et la silice est également présente. Un bandeau de nodules de calcium est également mis en évidence. Cette zone s'étend sur 40  $\mu\text{m}$ .

#### ZONE ARGILITE ALTEREE

La zone d'argilite altérée contient également de l'aluminium et de la silice mais en quantité moins importante que l'argilite saine. Du fer est également présent. Les nodules de calcium sont également observés. Cette zone s'étend sur 30  $\mu\text{m}$ .

### 4.3.4.2 Bilan

Ce faciès est observé à l'interface fer massif/argilite avec et sans bactéries, indépendamment de la cellule observée. Aucune phase typique retrouvée en présence de bactéries n'est mise en évidence. Ce faciès peut être découpé en quatre zones distinctes, parallèle à l'interface (figure 4.41) :

- Le métal sain mais corrodé en surface identifiée par les crénelures, la surface initiale du métal étant globalement homogène ;
- Une zone de produits de corrosion, composée de sidérite en couche externe et de chukanovite en couche interne, zone globalement poreuse. Ce type de zonation chukanovite en zone interne et sidérite en couche externe est retrouvé également lors des études des analogues archéologiques et des études menés en système intégré. Il convient également de noter la présence d'un fin liseré de sidérite dont une partie du fer est substitué par du calcium. La magnétite n'a pas été identifiée. Il est important que ces phases sont poreuses et de croissance anisotrope suggérant la présence d'un vide entre le fer massif et l'argilite lors du montage des expérimentations. Cependant, après 400 jours d'expérimentations, même si cette zone reste poreuse, les phases secondaires ont précipité entièrement cet espace ;
- Une zone d'argilite transformée, altérée, enrichie de fer, une diminution de la teneur en silice, potassium et aluminium est mise en évidence. La sidérite et la sidérite Ca substituée ont été identifiées ;
- L'argilite saine non perturbée, l'illite, la calcite, la pyrite et le quartz, phases présentes initialement dans l'argile sont identifiées.

Ce découpage en zones est retrouvé lors d'études des interactions fer/argile en système intégré (SCHLEGEL *ET AL.*, 2008; SCHLEGEL *ET AL.*, 2010) mais également lors de la caractérisation d'analogues archéologiques (NEFF, 2003; SAHEB, 2009).

Le même type de processus qu'à l'interface fer pulvérulent/argilite peut être mis en évidence à cette interface. La formation de phases carbonatées à l'interface au détriment de la dissolution de la calcite. Il est possible que le Ca soit alors réquisitionné pour former de la sidérite calcifiée à l'interface à la fois dans la zone de produits de corrosion et d'argilite transformée.

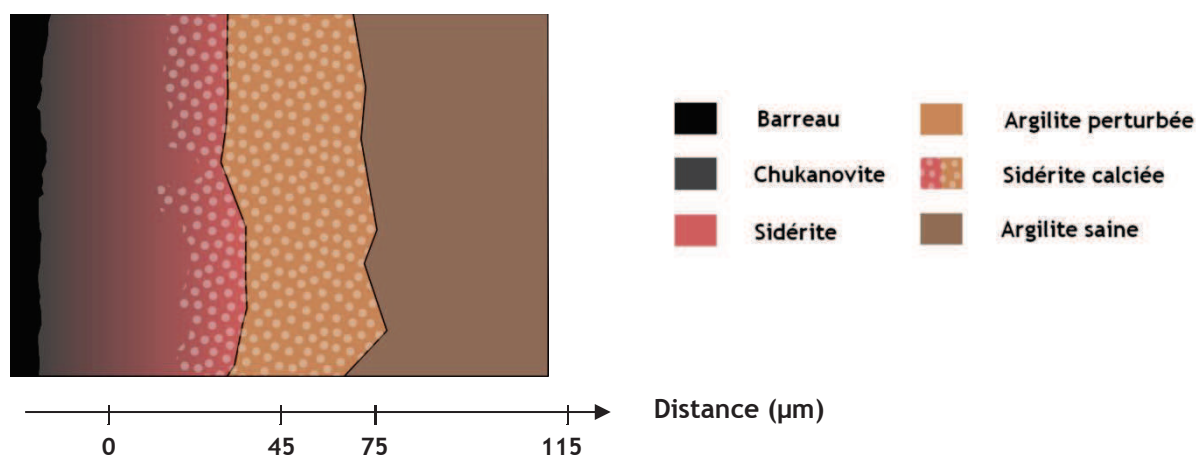


Figure 4.41. Schéma de synthèse, coupe transversale, interface fer massif/argilite, faciès 1.

### 4.3.5 INTERFACE FER MASSIF/ARGILITE : FACIES 2 UNIQUEMENT EN PRESENCE DE BACTERIES

Le faciès d'interaction présenté dans cette partie a été observé à l'interface fer massif/argilite (coupe transversale), uniquement avec bactéries (figure 4.42).

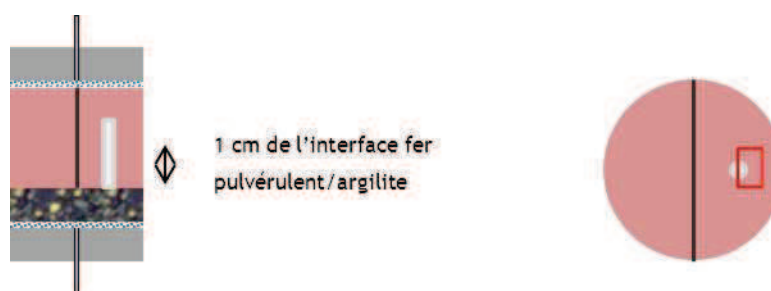


Figure 4.42. Localisation de l'interface observée, coupe transversale, avec bactéries seulement, interface fer massif/argilite

Ce faciès a été observé localement, uniquement en présence de bactéries, à environ 1 cm de l'interface fer pulvérulent/argilite.

#### 4.3.5.1 Observations

Lors de l'observation de l'interface fer massif en coupe transversale, un liseré de soufre à l'interface est mis en évidence seulement en présence de bactéries (cellule biotique). Ce liseré de soufre n'est pas présent sur toute la longueur du barreau, mais semble plutôt localisé (figure 4.43).



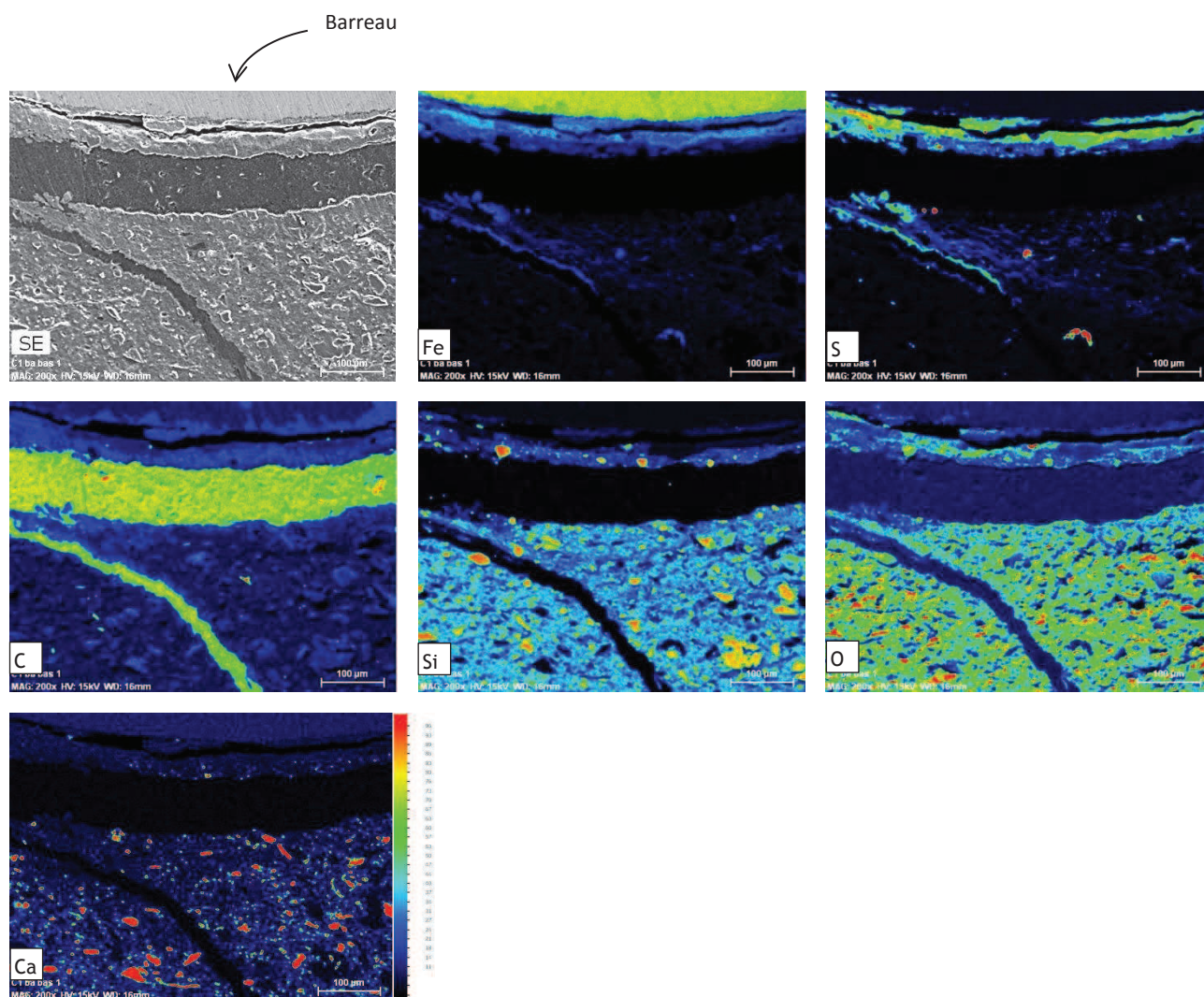


Figure 4.43. Interface fer massif/argilite, coupe transversale, cellule biotique en présence de bactéries, photographie MEB et cartographie élémentaire du fer, soufre, carbone, silice, oxygène et calcium.

Le soufre est localisé de façon continue le long du barreau. Il convient de noter la présence de soufre également le long de la fissure, cette fissure n'étant pas la fissure créée artificiellement. La présence de soufre le long de cette dernière confirme cependant qu'elle a été créée et circulante pendant l'essai pendant l'essai. Enfin, les zones enrichies en soufre sont systématiquement associées à la présence de fer.

Une synthèse des différentes régions observées est présentée à la figure 4.44. Ceci est également confirmé par la présence de cristaux de silice, certainement du quartz, au niveau du liseré de soufre à l'interface.

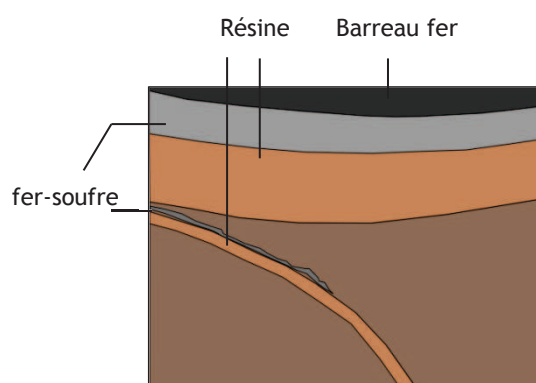


Figure 4.44. Schéma de synthèse, coupe transversale, interface fer massif/argilite, cellule biotique en présence de bactéries

Des pointés EDS ont été réalisés à l'interface dans zone enrichies en soufre et mettent en évidence un enrichissement concomitant en soufre et en fer. La localisation des pointés est donnée à la figure 4.45 et les résultats au tableau 4.4.

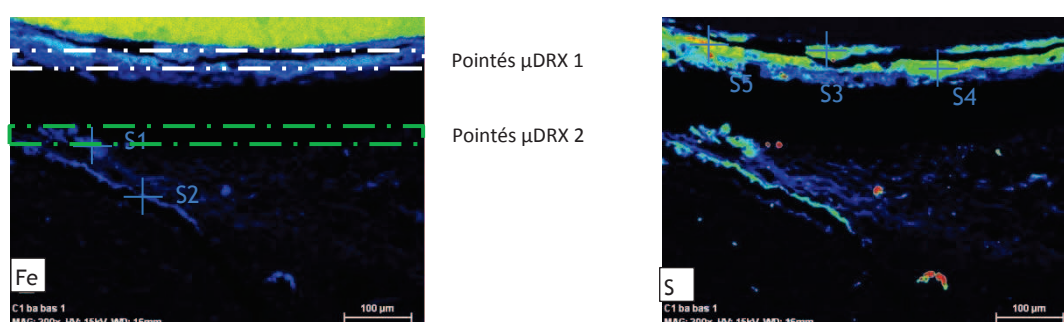


Figure 4.45. Localisation des pointés EDS et des pointés  $\mu$ DRX à l'interface fer massif/argilite, coupe transversale, cellule biotique, cartographie élémentaire du soufre et du fer

Tableau 4.4. Pointés EDS réalisés au niveau des zones enrichies en soufre à l'interface fer massif/argilite en présence de bactéries (coupe transversale)

Pointés	O (% at)	Na (% at)	Mg (% at)	Al (% at)	Si (% at)	P (% at)	S (% at)	Cl (% at)	K (% at)	Ca (% at)	Ti (% at)	Fe (% at)
S1	20	< 1	< 1	4	6	< 1	34	< 1	< 1	< 1	< 1	34
S2	50	< 1	1,8	12	18	< 1	7	< 1	2,4	< 1	< 1	8
S3	24	< 1	< 1	3	6	< 1	28	< 1	< 1	< 1	< 1	38
S4	16	< 1	< 1	< 1	2,2	< 1	38	< 1	< 1	< 1	< 1	42
S5	40	< 1	2,2	7	11	< 1	14	< 1	2	< 1	< 1	22

L'enrichissement en soufre est inégal et varie entre 33 et 6 % atomique tout comme l'enrichissement en fer entre 34 et 8 % atomique, de même que les teneurs en silicium, aluminium et oxygène suggérant un mélange de phases (argileuses et oxydes de fer).

La mackinawite (un sulfure de fer  $\text{FeS}$ ), a été identifié par analyse  $\mu$ DRX (figure 4.46) (la localisation des pointés est donné à la figure 4.45) ainsi que de la sidérite. Par ailleurs, la cronstedtite, un silicate de fer, de la famille des serpentines est également identifié. Il est cependant difficile de trancher catégoriquement avec la greenalite, qui est également un silicate de fer de la famille des serpentines, les positions des pics étant très proches, ces phases sont en effet mal caractérisées dans les bases données. Ce type de phases à 7 Å est souvent mis en évidence comme phase néoformée issue de la transformation des smectites. La présence de ce type de phases n'est donc pas liée directement à la présence de bactéries. Enfin, la présence attendue d'illite, de quartz et de calcite (phases composant l'argilite saine) est également mise en évidence.

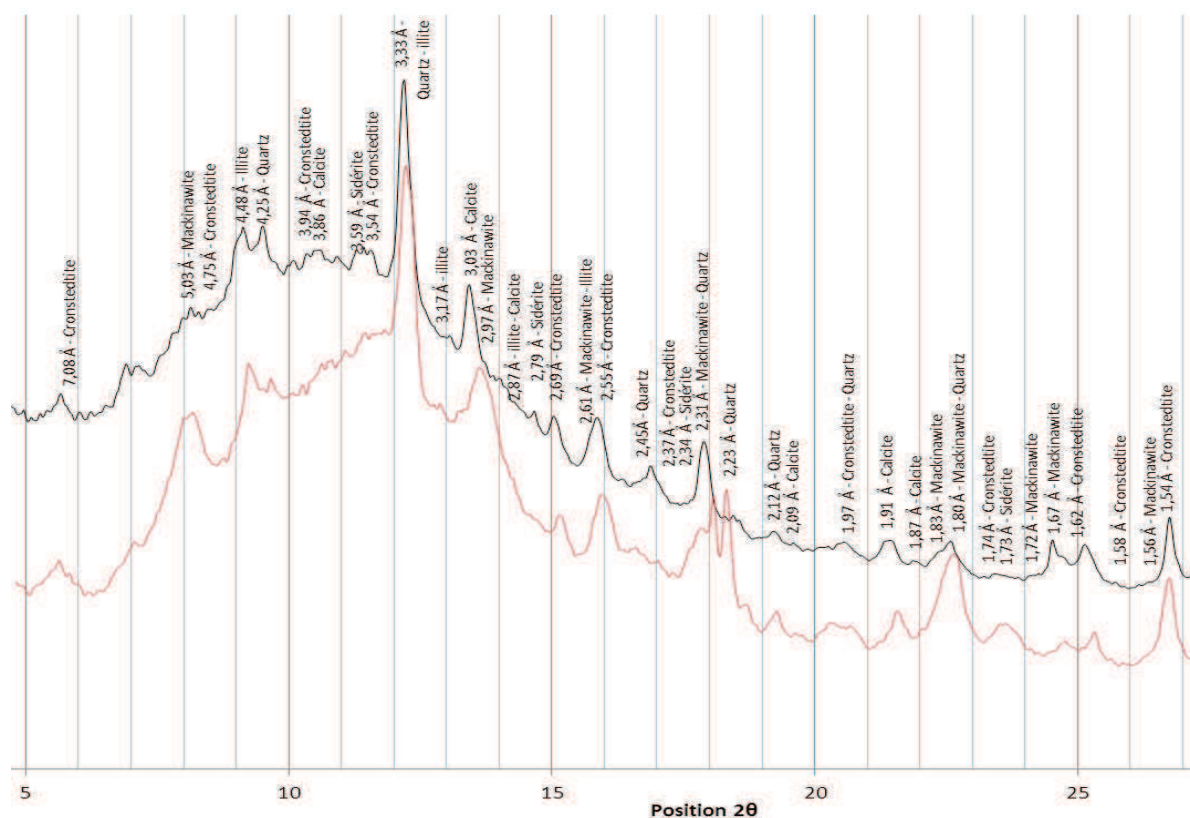


Figure 4.46. Diffractogramme aux rayons X (montage rasant, anode au molybdène, Mo  $\text{K}\alpha$ ,  $\lambda = 0,7321$ ) (Calcite : fiche JCPDS 05-0586, Cronstedtite : JCPDS 72-1673, Illite : fiche JCPDS 09-0334, Mackinawite : fiche JCPDS 15-0037, Quartz : fiche JCPDS 46-1045, Siderite : fiche JCPDS 29-0696), pointé 1 et 2

Les observations au microscope optique mettent en évidence la continuité du liseré à l'interface (figure 4.47). La présence de mackinawite a également été confirmée par microspectrométrie Raman (figure 4.48). La mackinawite nanocristalline et de la mackinawite partiellement oxydée contenant une proportion variable de  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  a été identifiée.



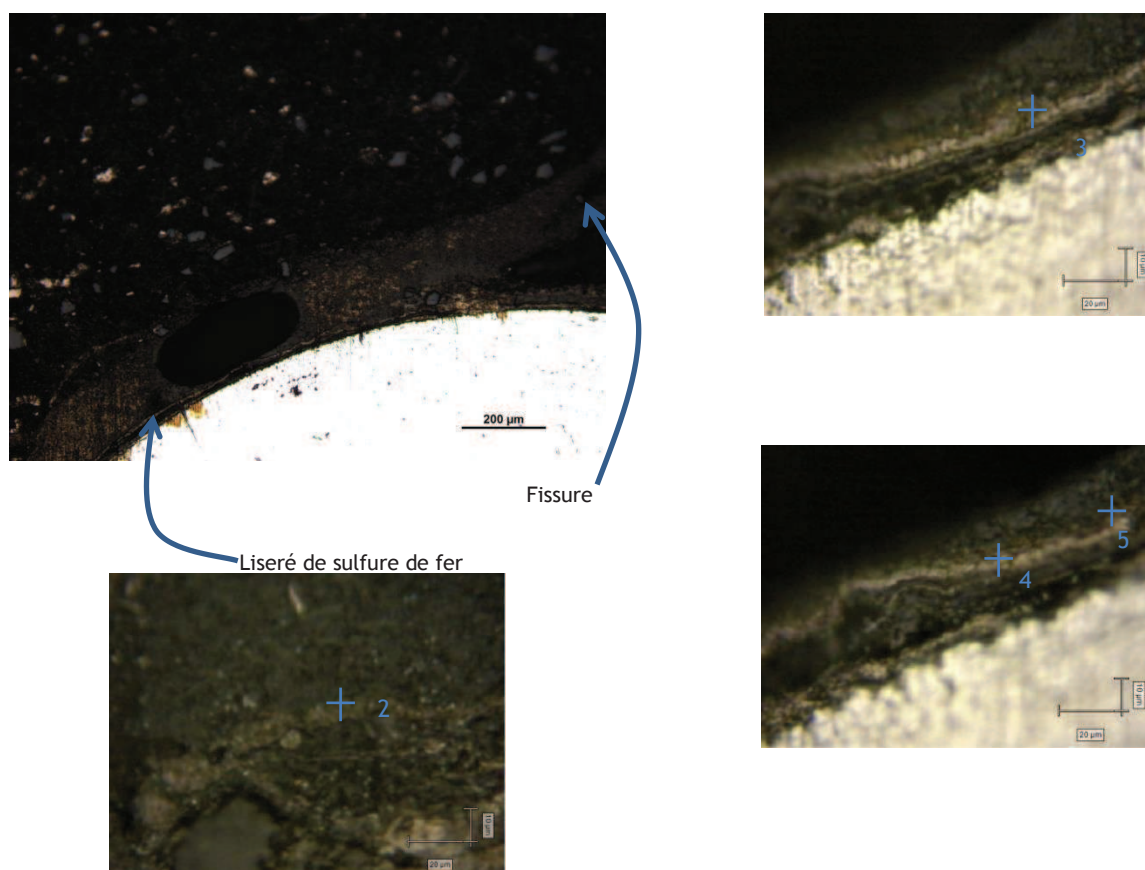


Figure 4.47. Mise en évidence du liseré au microscope optique et localisation des pointés Raman (cellule Raman)

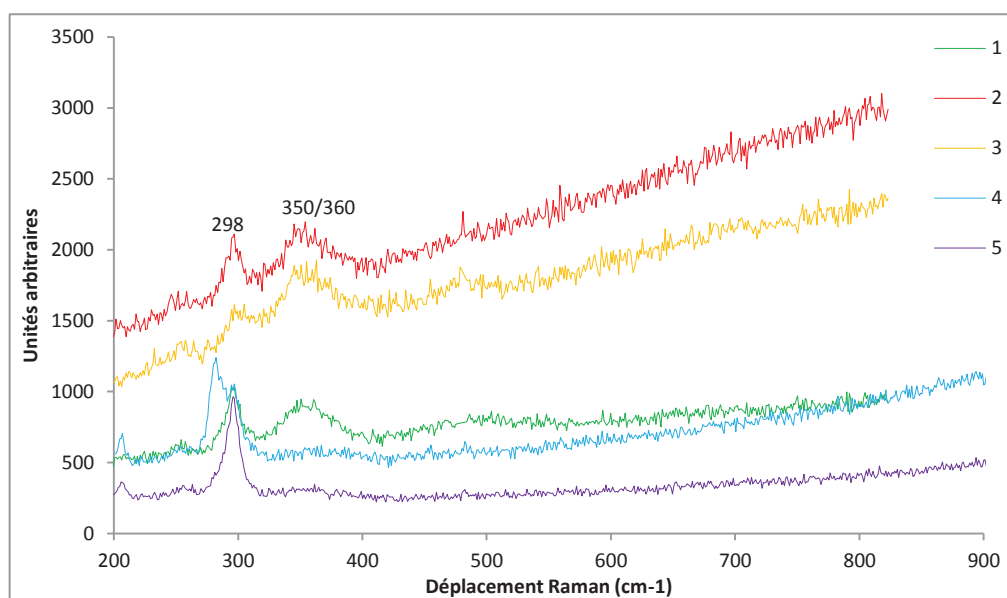


Figure 4.48. Spectres Raman, interface fer massif/argilite en présence de bactéries.

Les analyses Raman ont mis en évidence un mélange de mackinawite cristalline, reconnaissable à son pic fin à  $298\text{ cm}^{-1}$  (BOURDOISEAU ET AL., 2008), et de greigite de la famille des spinelles, confirmée par la présence d'une bande large autour de  $350\text{ cm}^{-1}$  difficile à discriminer l'un de l'autre (BOURDOISEAU ET AL., 2011). La présence de ce type de phases a été identifiée en présence de sulfato réductrices (REMAZEILLES ET AL., 2009; LANGUMIER ET AL., 2010; LANGUMIER ET AL., 2009).

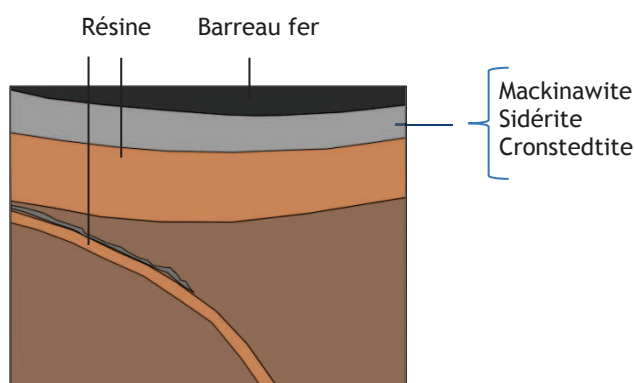


Figure 4.49. Schéma de synthèse, coupe transversale, interface fer massif/argilite, cellule biotique en présence de bactéries

Enfin, un vide à l'interface contenant de la résine (cartographie du carbone) à l'interface est mis en évidence. Il semble que cet espace soit dû à la préparation de l'échantillon, ce qui est confirmé par la bonne corrélation des formes de chacune des deux limites. Cependant, en présence de soufre, le décrochement de l'interface est systématiquement noté suggérant une certaine fragilité de cette dernière.

Lors de l'observation fine de l'interface fer massif/argilite, des figures de corrosion par piqûres sont été mises en évidence (figure 4.50). Celles-ci sont systématiquement associée à la présence de soufre en périphérie du fer massif, dans la cellule avec bactéries.

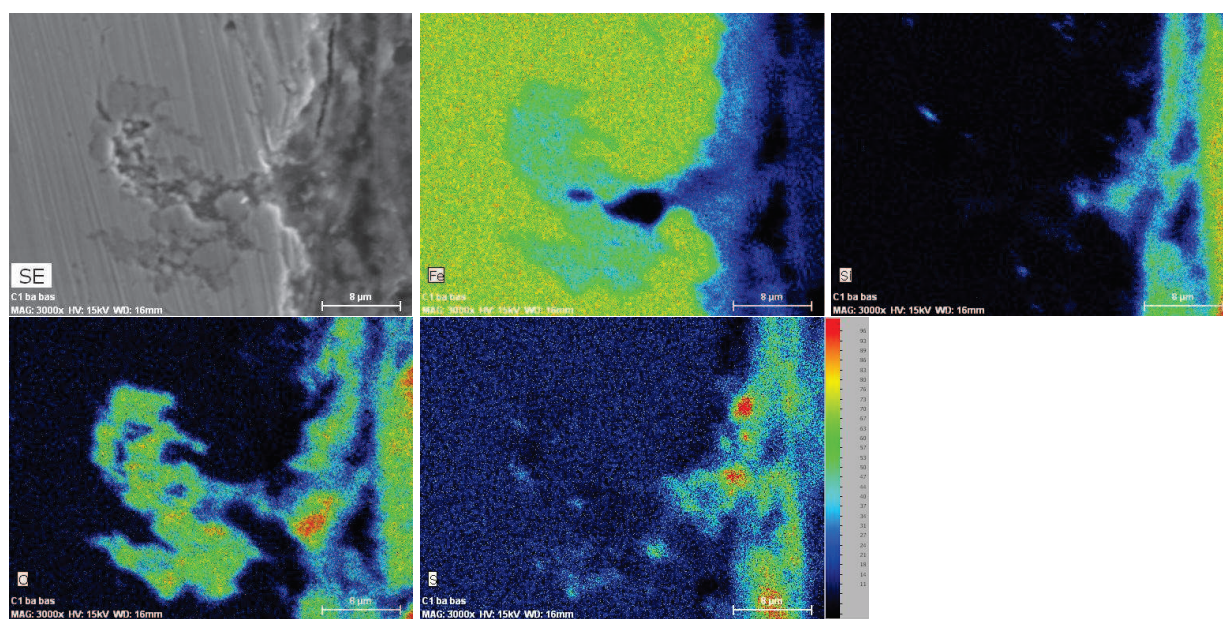


Figure 4.50. Figure de corrosion par piqûre mise en relation avec la présence de sulfures, Photographie MEB, cartographie MEB/EDS élémentaire du fer, de la silice, de l'oxygène et du soufre

Les piqûres ont été identifiées sur deux coupes transversales du barreau dans la cellule biotique tandis qu'aucune évidence de piqûration n'a été mise en évidence en coupe transversale dans la cellule abiotique. Sur chaque coupe transversale 10 à 25 piqûres ont été observées donc la profondeur évaluée en deux dimensions varie entre 8 et 15  $\mu\text{m}$ . Cette profondeur maximale de piqûration est sans doute minorée par la mesure en deux dimensions réalisée.

La présence de sulfures de type mackinawite a été mise en évidence à l'interface fer massif/argilite dans la cellule biotique et est attribuée aux activités bactériennes. La précipitation de sulfures est localisée à une distance centimétrique de l'interface fer pulvérulent/argilite.

#### 4.3.5.2 Bilan

Les sulfures de fer ont été observés seulement en présence de bactéries, sur une coupe transversale, dans la cellule biotique. Le liseré est continu le long de l'interface avec le fer métallique et le long des fissures, confirmant également qu'elles ont été circulantes (Figure 4.51).

Pour ce qui concerne les sulfures de fer, deux formes de mackinawite ont été identifiées, la mackinawite cristalline et la mackinawite contenant une certaine proportion de  $\text{Fe}^{(III)}$ . Cette phase a également été identifiée par  $\mu\text{DRX}$  ainsi que de la sidérite. La chukanovite présente dans le faciès 1 n'a pas été identifiée. La magnétite n'a toujours pas été observée.

La présence de sulfures confirme les activités des BSR, la réduction spontanée de sulfates en sulfures par l'hydrogène étant peu probable à 60 °C. La migration des bactéries dans l'espace compris entre le barreau de fer massif et l'argilite est néanmoins confirmée, l'inoculum bactérien ayant été introduit dans la poudre lors du montage.

Pour ce qui concerne la réactivité des phases argileuses, des silicates de fer de la famille des serpentines de type greenalite ou cronstedtite ont également été identifiés par DRX. Ces phases à 7 Å sont couramment observées lors de l'étude des interactions fer/argile où la présence de bactéries n'est pas mentionnée. L'identification de cette phase n'est donc pas due à la présence de bactéries.

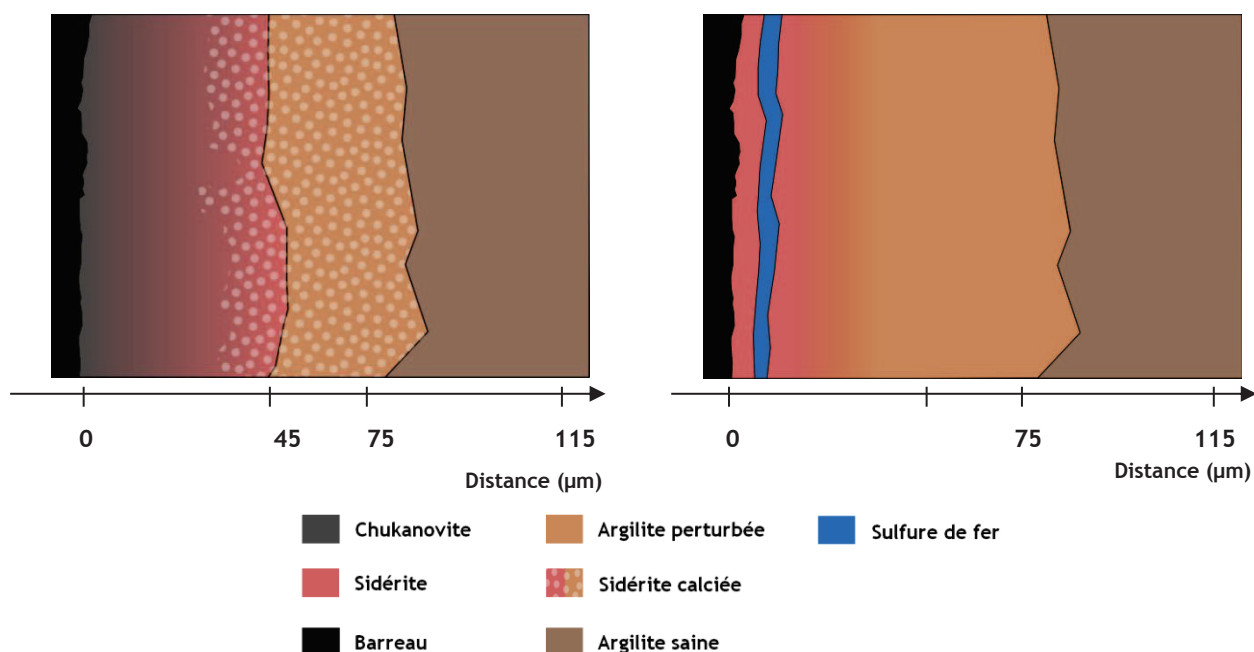


Figure 4.51. Schéma d'interprétation, comparaison des faciès 1 et faciès 2

## 4.4 SURVIE ET ACTIVITES BACTERIENNES

### 4.4.1 SURVIE DE LA POPULATION BACTERIENNE PENDANT LA DUREE DE L'EXPERIMENTATION

#### SURVIE BACTERIENNES

Pour rappel, les bactéries ont survécu pendant toute la durée de l'expérimentation, le nombre a cependant chuté après 200 jours d'expérimentations. Le faible nombre de bactéries, mesuré en début d'essai est certainement dû à leur ré-adaptation aux nouvelles conditions expérimentales, les teneurs en eau et en nutriments étant différentes et l'espace réduit. Cependant, la population bactérienne s'est maintenue dans la cellule biotique pendant toute la durée de l'essai (13 mois). Une diminution nette de la population est observée après 200 jours de suivi jusqu'en fin d'essai. Enfin, seules des bactéries isolées ont été observées au MEB après ouverture de la cellule dans la zone de fer pulvérulent. Plusieurs hypothèses peuvent être formulées :

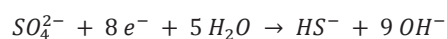
- Une **carence en hydrogène** (donneur d'électrons) peut être à l'origine d'une baisse métabolique des bactéries en présence. En effet, l'étude sur le rôle de substrats énergétiques sur les activités bactériennes, présentée au chapitre 5, met en évidence que la présence d'hydrogène conditionne le développement bactérien. Les caractérisations des phases solides menées sur la zone de fer pulvérulent ont révélées la formation de magnétite autour des grains de fer. Les propriétés passivantes de la magnétite vis à vis de la corrosion du fer sont connues. Parallèlement à la formation de magnétite et un ralentissement du processus de corrosion, la production d'hydrogène a diminué, ce qui a pu ainsi réduire le développement bactérien et son activité.
- Une carence en phosphate après précipitation de ces derniers avec du fer pour former de la vivianite pourrait également être à l'origine d'une chute de la population.
- Une **augmentation trop rapide du pH** due à la corrosion de la poudre de fer pourrait également provoquer une inhibition des activités métaboliques des souches en présence. En effet, les pH mesurés à l'interface et prédit par simulation sont respectivement 9,5 et 10. Pour rappel, les pH optimum pour les souches IRB et SRB sont respectivement de 7 et 7,1 (JEANTHON *ET AL.*, 1995; HAOUARI *ET AL.*, 2008).
- La méthode de **l'épifluorescence** (utilisée ici pour le suivi de la population) sur échantillon liquide permet seulement d'évaluer la population bactérienne libre et non, celle fixée et organisée en biofilms. La diminution de la population observée pourrait être due à une organisation de la population en biofilm dont le nombre de bactéries par mL<sup>-1</sup> de liquide est sous-estimé par cette méthode. Cependant, la présence d'un biofilm n'a pas été confirmée par observation MEB de la poudre de fer en fin d'essais, après leur démantèlement.
- La zone de poudre de fer se colmatant après formation de chukanovite et magnétite, le prélèvement est potentiellement non représentatif de la l'ensemble de la solution située dans la porosité de générée par la zone fer.

#### ACTIVITES BACTERIENNES

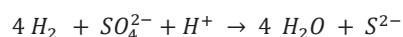
Une diminution de la concentration en sulfates a par ailleurs été observée en sortie de la cellule biotique. Dans la cellule abiotique, la concentration en sulfates est proche de celle en entrée, en accord avec la faible réactivité des sulfates dans un tel système. La faible variation observée peut toutefois être attribuée à la précipitation de sulfates de calcium, observée lors de la caractérisation des phases solides en fin d'essai.

La forte diminution des sulfates observée dans la cellule biotique est attribuée aux activités bactériennes. Les sulfates sont en effet le substrat énergétique des BSR. Les réactions associées à leur métabolisme en fonction du substrat énergétique utilisé sont les suivantes :

- demi-réaction de réduction des sulfates par les BSR :



- réaction bilan de la réduction des sulfates lorsque les BSR utilisent l'hydrogène :



- réaction bilan de la réduction des sulfates lorsque les BSR utilisent une molécule organique (exemple de acétate) :



Les vitesses de consommation de sulfates, pour chaque prélèvement, dans chacune des cellules ont été calculées en utilisant la formule suivante :

$$V_{dis\ P} (mmol.L^{-1}.j^{-1}) = \frac{SO_4^{2-}\ P - SO_4^{2-}\ E}{T_{res}}$$

$SO_4^{2-}\ P$  et  $SO_4^{2-}\ E$  sont respectivement les concentrations en sulfates dans le prélèvement réalisé en sortie de cellule et dans l'eau synthétique en entrée de cellule. Le temps de résidence  $T_{res}$  est calculé par la formule ci-dessous, pour chaque prélèvement.

$$T_{res}(s^{-1}) = \frac{H \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \phi}{Q}$$

avec :

- H : la hauteur de l'échantillon fer et argilite,
- r : le rayon de l'échantillon,
- $\phi$  : la porosité, ici la porosité de l'argilite,
- Q : le débit.

Pour la cellule biotique, une vitesse moyenne de disparition des sulfates de 2,1 mmol.L<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup> est obtenue pendant les 100 premiers jours puis de 0,5 mmol.L<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup> en fin d'essai. A titre de comparaison, une vitesse de disparition de 0,2 mmol.L<sup>-1</sup>.j<sup>-1</sup> dans la cellule sans bactéries pendant toute la durée de l'expérimentation. Les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau 4.5.

**Tableau 4.5. Vitesse de disparition des sulfates avec et sans bactéries**

		Vitesse de disparition des sulfates (mmol.L <sup>-1</sup> .j <sup>-1</sup> )
Avec bactéries (cellule 1)	100 jours	2,1
	100-300 jours	1,6
	300-400 jours	0,5
Sans bactéries (cellule 2)	400 jours	0,2

La diminution de la vitesse de consommation des sulfates peut être liée à la diminution de la population bactérienne. Un lien peut être établi entre activité bactérienne, réduction des sulfates et précipitation de sulfures de fer de type mackinawite à l'interface fer massif/argilite.

Enfin, les BSR se sont vraisemblablement développées grâce à l'hydrogène produit par la corrosion du fer.

#### 4.4.2 MIGRATION DES BACTERIES, ACTIVITE BACTERIENNES LOCALISEES

La présence locale de sulfures de fer au niveau du barreau situé à 1 cm environ de l'interface fer pulvérulent/argilite met en évidence la migration de bactéries mais surtout leur activité à ce niveau. L'inoculum bactérien a en effet été uniquement introduit dans le fer pulvérulent lors du montage de la cellule de percolation. Pourtant, aucun impact bactérien n'a été relevé à l'interface fer pulvérulent/argilite. Les bactéries ont été certainement été peu actives dans cette zone. Les comptages sont en effet effectués à l'interface fer/argile et ont révélé un nombre important de bactéries surtout en début d'essai. La corrosion du fer générant une augmentation de pH rapide et importante à ce



niveau, les bactéries n'ont pas pu s'adapter rapidement et ont pu être en conditions de souffrance et de ce fait peu actives.

La survie bactérienne et l'activité des BSR ont été mises en évidence dans la cellule biotique par la consommation des sulfates et la précipitation de sulfures de fer à l'interface fer massif/argilite. La migration des bactéries est mise en évidence dans l'espace présent initialement entre le fer massif et l'argilite grâce à l'identification de sulfure au niveau de cette interface (interface fer massif/argilite).

## 4.5 EVALUATION DES VITESSES DE CORROSION

La vitesse de corrosion aux deux interfaces est estimée par la méthode des épaisseurs équivalentes.

### INTERFACE FER PULVERULENT / ARGILITE

Les vitesses de corrosion après 13 mois d'expérimentation ont été évaluées grâce à une analyse d'image via le logiciel ImageJ<sup>12</sup> associée la méthode des surfaces équivalentes. Dans un premier temps, 10 zones ont été déterminées avec un pas de 1 mm permettant de parcourir l'ensemble de la zone fer de l'entrée jusqu'à l'interface. Par zone, cinq photographies MEB ont été prises à distance connue de l'interface afin de pouvoir réaliser une moyenne sur 5 mesures ensuite pour chaque distance (figure 4.52) et d'être le plus représentatif de l'ensemble de l'échantillon.

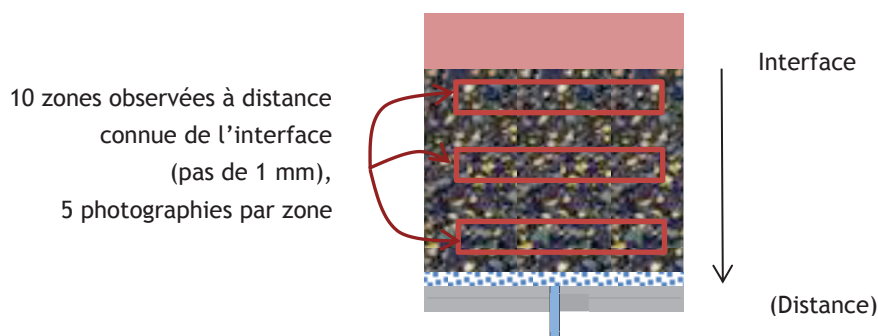


Figure 4.52. Démarche pour l'obtention de photographies à distance connue de l'interface.

Les étapes suivantes visant à estimer la vitesse de corrosion à l'interface fer pulvérulent/argilite sont réalisées pour chaque photographie MEB.

Etape 1 : seuillage en niveau de gris pour estimer la surface de chaque zone.

Une macros image J permet pour chaque image d'obtenir l'histogramme donnant le nombre de pixels en fonction des niveaux de gris (0 à 256) après avoir retiré la légende en bas de l'image (figure 4.53).

<sup>12</sup> Image processing and analysis in java : [rsbweb.nih.gov/ij/](http://rsbweb.nih.gov/ij/)

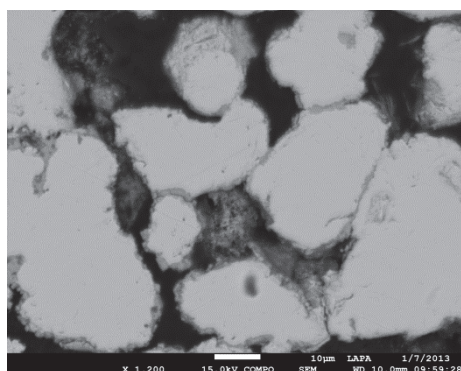


Figure 4.53. Photographie MEB initiale et de histogramme des niveaux de gris associés (nombre de pixel en fonction du niveau de la couleur comprise entre 0 et 256)

Trois modes sont distingués sur l’histogramme des niveaux de gris. Le premier mode (entre 0 et le premier minimum) donne le nombre de pixels « noirs », i.e. la porosité, le second mode (entre les deux minimum) au nombre de pixels « gris », les produits de corrosion (PC) et enfin le troisième mode (entre le second minimum et 256) donne le nombre de pixels « blancs » à savoir le fer.

Etape 2 : segmentation et calcul de la surface équivalente en fer corrodé.

Une segmentation multi Otsu (multi Otsu filter) avec trois classes est ensuite appliquée ce qui permet d’obtenir trois images dégageant les trois zones d’intérêt (figure 4.54).

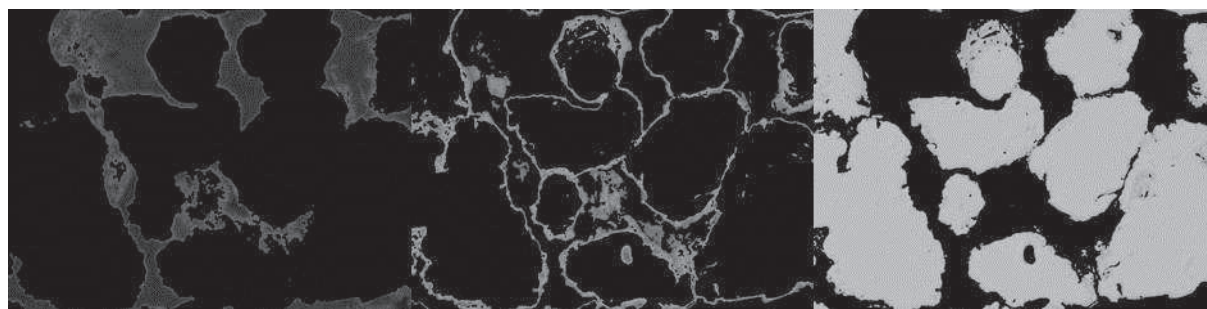


Figure 4.54. Images segmentées, de gauche à droite, porosité, produit de corrosion, fer

Pour chaque image segmentée, le nombre de pixels noirs est compté et le nombre de pixel total est connu. Cette opération permet d’obtenir pour chaque image la surface de fer, de produits de corrosion et de la porosité. Les phases composant la couche de PC ont été identifiées par spectrométrie Raman et sont la magnétite (masse volumique :  $5,18 \text{ g/cm}^3$ ) et la chukanovite (masse volumique :  $3,6 \text{ g/cm}^3$ ).

Un filtre médian (5 pixels) est enfin appliqué sur l’image de la zone fer segmentée afin de diminuer la granularité du contour des billes de fer. Leur périmètre est ensuite mesuré via une nouvelle macro basée sur l’algorithme du Marching Square.

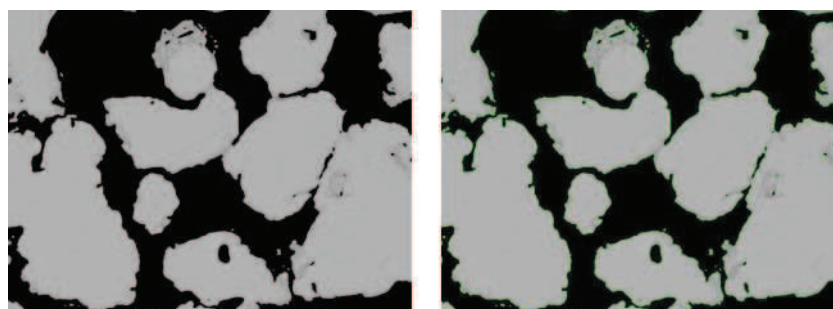


Figure 4.55. Image segmentée et filtrée (droite) pour mesure du périmètre (contour vert) (ici 0.77 mm)

### Etape 3 : estimation la vitesse de corrosion

La formule suivante permet d'estimer la surface équivalente de fer métal contenu dans les produits de corrosion (NEFF, 2003; NEFF ET AL., 2005).

$$S_{eq\ Fer} = \%_{mass}Fer \cdot \frac{\rho_{PC}}{\rho_{Fer}} \cdot S_{PC}$$

La formule ci-dessous donne le rayon ( $r$ ) d'une bille de fer après corrosion (sur l'image) à partir du nombre de bille sur l'image ( $N_b$ ), du périmètre mesuré ( $P$ ) et de la surface de fer ( $S_{Fer}$ ). Les notations sont données à la figure 4.56.

$$r_{fer} = \frac{2 S_{Fer}}{N_b \cdot P}$$

La vitesse de corrosion est ensuite calculée via la formule ci-dessous.

$$v (\mu m. an^{-1}) = \frac{r_{eq}}{t}$$

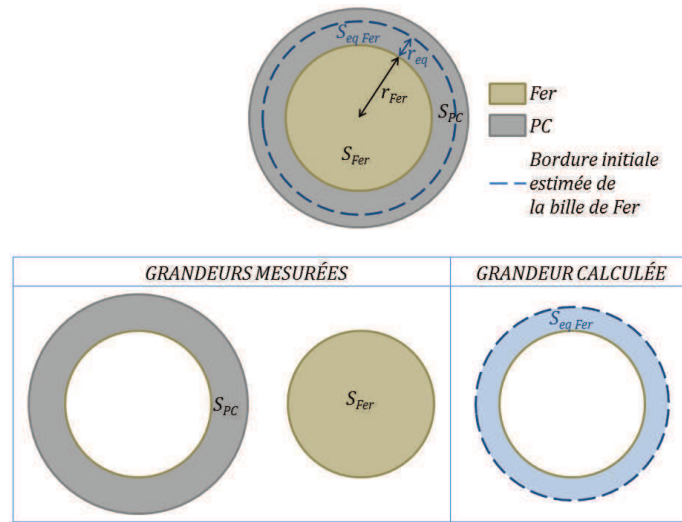


Figure 4.56. Schémas d'une bille de fer corrodée et notations

On a donc :

$$S_{fer} = \pi (r_{fer} + r_{eq})^2 - \pi r_{fer}^2$$

Il suffit donc de résoudre l'équation du second degré pour obtenir  $r_{eq}$  :  $r_{eq}^2 + 2 r_{fer} r_{eq} - \frac{S_{fer}}{\pi} = 0$

La surface de produits de corrosion sera la solution de l'équation positive. Seule la magnétite a été prise en compte comme produit de corrosion afin de majorer la vitesse de corrosion moyenne. La magnétite impose en effet un facteur correctif  $\%_{mass}Fer \cdot \frac{\rho_{PC}}{\rho_{Fer}}$  de 0,47 contre 0,26 pour la chukanovite.

Enfin, ces calculs ont été réalisés sur des images en deux dimensions tandis que dans le système ce sont des sphères qui se sont corrodées. Il faut donc calculer le rapport surface/volume dans le cas de sphère afin d'évaluer le coefficient multiplicateur à prendre en compte.

- Disque :  $R_D = \frac{S}{V} = \frac{2}{r}$
- Sphère :  $R_S = \frac{S}{V} = \frac{3}{r}$

Le coefficient multiplicateur  $R_S/R_D$  à appliquer afin de tenir compte de la corrosion de sphères et non de disques (comme sur les photographies MEB) est de 1,5. Les résultats obtenus sont présentés à la figure 4.57.



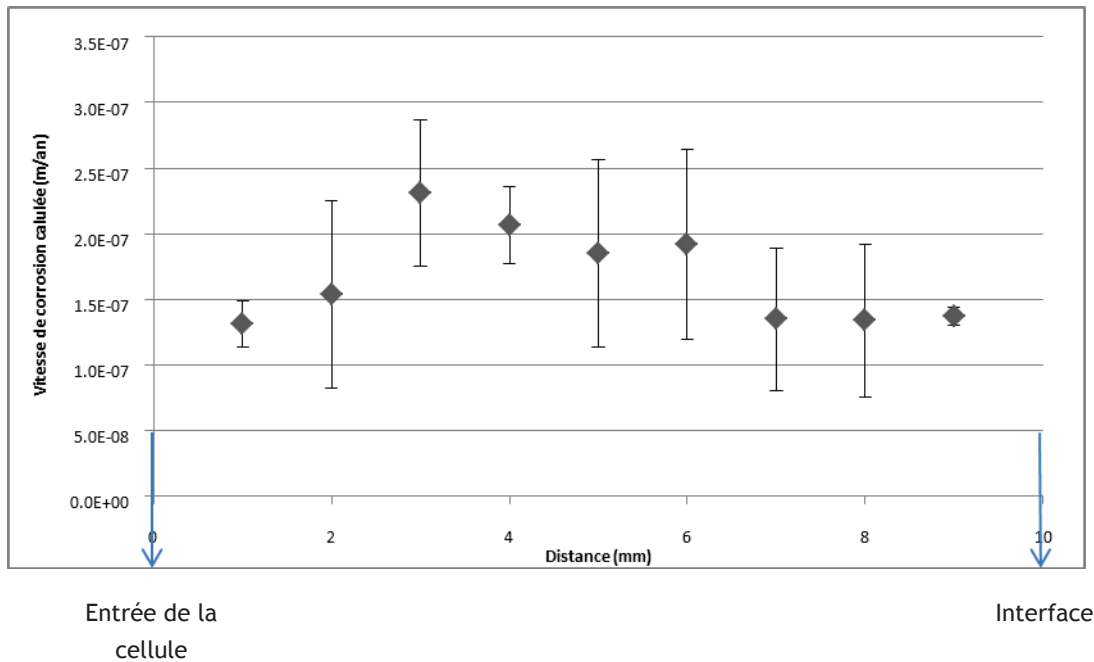


Figure 4.57. Vitesse de corrosion moyenne obtenue par analyse d'image et mesure des épaisseurs équivalentes en fonction de la distance à l'interface

La valeur de vitesse de corrosion moyenne après 400 jours d'expérimentation obtenue par cette méthode est de  $0,2 \mu\text{m}.\text{an}^{-1}$ , ce qui est faible car équivalent à des valeurs de vitesse sur le long terme. Ceci est certainement dû à l'ensemble des incertitudes induites par l'analyse d'image mais pas seulement. En effet, les épaisseurs de magnétite n'excèdent jamais 10 à 12  $\mu\text{m}$  autour des grains mais les rend cependant jointifs créant des environnements particuliers, moins agressifs. De plus, l'analyse d'image introduit beaucoup d'erreurs difficiles à quantifier, il s'agit donc là d'une borne basse d'une vitesse de corrosion moyenne après 400 jours d'expérimentation. Cependant, lors de l'utilisation la méthode des épaisseurs équivalentes pour estimer les vitesses de corrosion, l'hypothèse que l'ensemble de fer corrodé reste à proximité du fer est faite.

#### INTERFACE FER MASSIF / ARGILITE : FACIES 1

A cette interface, la vitesse de corrosion a été estimée également via la méthode des épaisseurs équivalentes dont la formule est donnée ci-dessous.

$$v (\mu\text{m}.\text{an}^{-1}) = \frac{e_{eq\text{ Fer}}}{t} = \frac{\%_{mass}\text{Fer} \cdot \frac{\rho_{PC}}{\rho_{Fer}} \cdot e_{PC}}{t}$$

Le pourcentage de fer massique pris en compte dans cette formule est estimé :

- Dans la zone PC, il s'agit du pourcentage massique du produit de corrosion identifié et présent majoritairement, ici la sidérite ;
- Dans la zone argilite altérée, il s'agit du pourcentage moyenné de fer obtenu par analyse MEB.

La densité de chaque zone est prise en compte :

- Dans la zone PC, la densité est celle du produit de corrosion identifié majoritairement, ici la sidérite ;
- Dans la zone argilite perturbée, il a été considéré que la densité décroît linéairement de la densité de la sidérite à celle de l'argilite saine, comme présenté à la figure 4.58 car il est impossible de mesurer la densité localement.

Le temps au dénominateur est la durée de l'expérimentation, ici 400 jours.

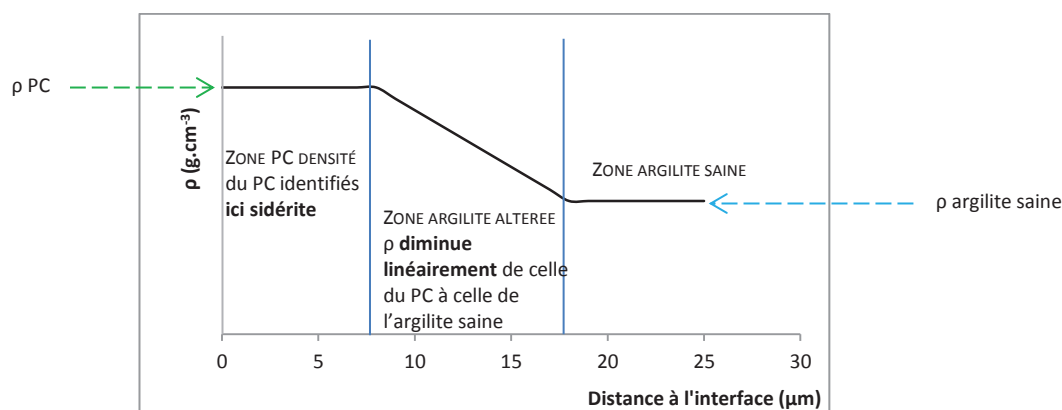


Figure 4.58. Estimation de la densité des milieux contenant du fer provenant de la corrosion du fer massif

Pour ce qui concerne les erreurs faites lors du calcul de la vitesse de corrosion par cette méthode, un seul produit de corrosion est pris en compte dans la zone PC alors que celle-ci peut être composée de plusieurs produits, dans notre cas la sidérite et la chukanovite. La chukanovite a été identifiée seulement près de l'interface, la sidérite apparaît comme la phase majoritaire. Les calculs de vitesse ont été pris en compte en prenant compte cette phase seulement. Pour ce qui concerne l'argilite transformée, la diminution de masse volumique a été approximée comme une droite linéaire. D'après (NEFF, 2003), cette approximation entraîne une erreur relative de 9 % sur l'épaisseur équivalente de fer corrodé.

Afin d'estimer la vitesse moyenne de corrosion, ce type de calcul a été réalisé au niveau de l'interface fer massif/argilite à 5 localisations où le faciès 1 a été identifié. La vitesse moyenne est estimée à  $12,2 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$  (borne basse et haute respectivement, 9 et  $15 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ ). Cette valeur est deux fois plus élevée que la valeur obtenue via le modèle de FOCT AND GRAS (2003) de  $6,5 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$  mais reste cependant en accord avec la gamme de valeur élevée retrouvée dans la bibliographie variant aux alentours de  $10 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$  (MARTIN ET AL., 2008; DE COMBARIEU ET AL., 2011). Il est toutefois possible que la valeur soit surestimée puisqu'il est impossible par la méthode des épaisseurs équivalentes de prendre en compte de la porosité de couche de produit de corrosion.

#### INTERFACE FER MASSIF / ARGILITE : FACIÈS 2, PRESENCE DE SULFURES

De la même manière que précédemment, la vitesse de corrosion a été estimée à ce niveau par la méthode des épaisseurs équivalentes. La même méthodologie a été appliquée que précédemment. Cependant, au niveau des phases secondaires formées, la mackinawite, la cronstedtite, et la sidérite ont été identifiées mais pas de façon quantitative, il est alors impossible de connaître la quantité de chacune des phases composant la couche de produit de corrosion. Par conséquent, la valeur de vitesse moyenne de corrosion à ce niveau a été approximée en considérant que la zone de produit de corrosion était composée exclusivement d'une des trois phases permettant d'encadrer la vitesse de corrosion. Cette démarche a été répétée sur 7 fois localement, au niveau de l'interface où les sulfures de fer sont observés. La vitesse de corrosion moyenne obtenue varie alors entre 7 et  $19 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$ . Cette gamme de valeur est du même ordre de grandeur que celle observée au niveau du faciès 1, rencontrés à la fois avec et sans bactérie.

#### SYNTHESE

La différence entre les vitesses de corrosion obtenues aux deux interfaces où les effets des bactéries ne sont pas observés (interface fer pulvérulent/argilite et le faciès 1 observé à l'interface fer massif/argilite) est significative (un ordre de grandeur). Au niveau de la zone de fer pulvérulent, le processus de corrosion a probablement été élevé en début d'essai. Puis, la magnétite, phase connue pour ses propriétés passivantes a précipité engendrant une diminution de la corrosion qui est confirmée la valeur moyenne inférieure à  $1 \mu\text{m}\cdot\text{an}^{-1}$  après 400 jours d'essai.

Pour ce qui concerne l'interface fer massif/argilite (Faciès 1), la vitesse moyenne estimée est plus élevée probablement du fait de l'existence d'un espace entre le fer massif et l'argilite. Cet espace semble avoir permis la précipitation de phases expansives, comme les carbonates de fer, qui n'ont pas joués un rôle passivant vis-à-vis des

processus de corrosion. La magnétite n'est pas observée, en accord avec le modèle présenté au chapitre 5 qui prédit seulement la précipitation d'une très faible quantité de magnétite à ce niveau.

En présence de bactéries, la précipitation de sulfures a été observée mais ne s'accompagne pas d'une augmentation notable de la vitesse moyenne de corrosion.

Par rapport aux vitesses de corrosion relevées dans la bibliographie, la vitesse estimée à l'interface fer pulvérulent/argilite est faible,  $0,2 \mu\text{m.an}^{-1}$ . Rappelons que la méthode employée sous-estime vraisemblablement la vitesse de corrosion, il semble toutefois que la corrosion soit limitée, suggérant une passivation du métal par la magnétite.

Au niveau de l'interface fer massif/argilite (faciès 1), les vitesses moyennes de corrosion estimées sont plus élevées de l'ordre de  $12 \mu\text{m.an}^{-1}$  qu'à l'interface fer/pulvérulent argilite en relation certain avec le vide initial présent à cette interface entre les deux matériaux qui limite le phénomène de passivation. Par ailleurs, ces travaux ne mettent pas en évidence de variations de la vitesse de corrosion moyenne en présence de sulfures (Faciès 2).

## 4.6 SYNTHÈSE

Le tableau 4.6 ci-dessous récapitule l'ensemble des phases observée aux interfaces avec et sans bactéries.

Tableau 4.6. Synthèse des observations des phases solides

	Cellule de percolation abiotique sans bactéries	Cellule de percolation biotique avec bactéries
Suivi chimique	Consommation de sulfates $0,2 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{j}^{-1}$	Consommation de sulfates $2 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{j}^{-1}$ pendant les 100 premiers jours Chute de concentrations en calcium, magnésium, strontium
Interface fer pulvérulent/argilite	<p><b>Zone fer</b> Magnétite (épaisseur diminue de l'entrée à l'interface avec l'argilite Chukanovite présente à l'entrée et à l'interface avec l'argilite Vitesse de corrosion, borne basse <math>0,2 \text{ }\mu\text{m.an}^{-1}</math></p> <p><b>Argilite perturbée</b> Premier front de déplétion en calcium (60 à 90 <math>\mu\text{m}</math>) Deuxième font d'enrichissement en fer, appauvrissement en aluminium (10 à 15 <math>\mu\text{m}</math>)</p>	
Interface fer massif/argilite	<p><b>FACIES 1</b> <b>Zone PC</b> Chukanovite en couche interne Sidérite en couche externe Pas de magnétite Vitesse de corrosion : <math>9\text{-}15 \text{ }\mu\text{m.an}^{-1}</math></p> <p><b>Argilite perturbée :</b> Sidérite, sidérite Ca substituée Enrichissement en fer, appauvrissement en silice et aluminium Epaisseur perturbée (30 <math>\mu\text{m}</math>)</p>	
		<p><b>FACIES 2</b> <b>Zone PC</b> Sidérite Mackinawite, greigite Pas de magnétite Vitesse de corrosion : <math>7\text{-}19 \text{ }\mu\text{m.an}^{-1}</math></p> <p><b>Argilite perturbée</b> Silicate de fer type cronstedtite ou greenalite Sidérite, Sidérite Ca substituée Enrichissement en fer, appauvrit en silice et aluminium Epaisseur perturbée (30 <math>\mu\text{m}</math>)</p>

La figure 4.59 récapitule les faciès observés à chaque interface avec et sans bactéries, et décrits ci-dessus tandis que la figure 4.60 indique la cellule et la localisation des observations des faciès 1 et 2 à l'interface fer massif/argilite.

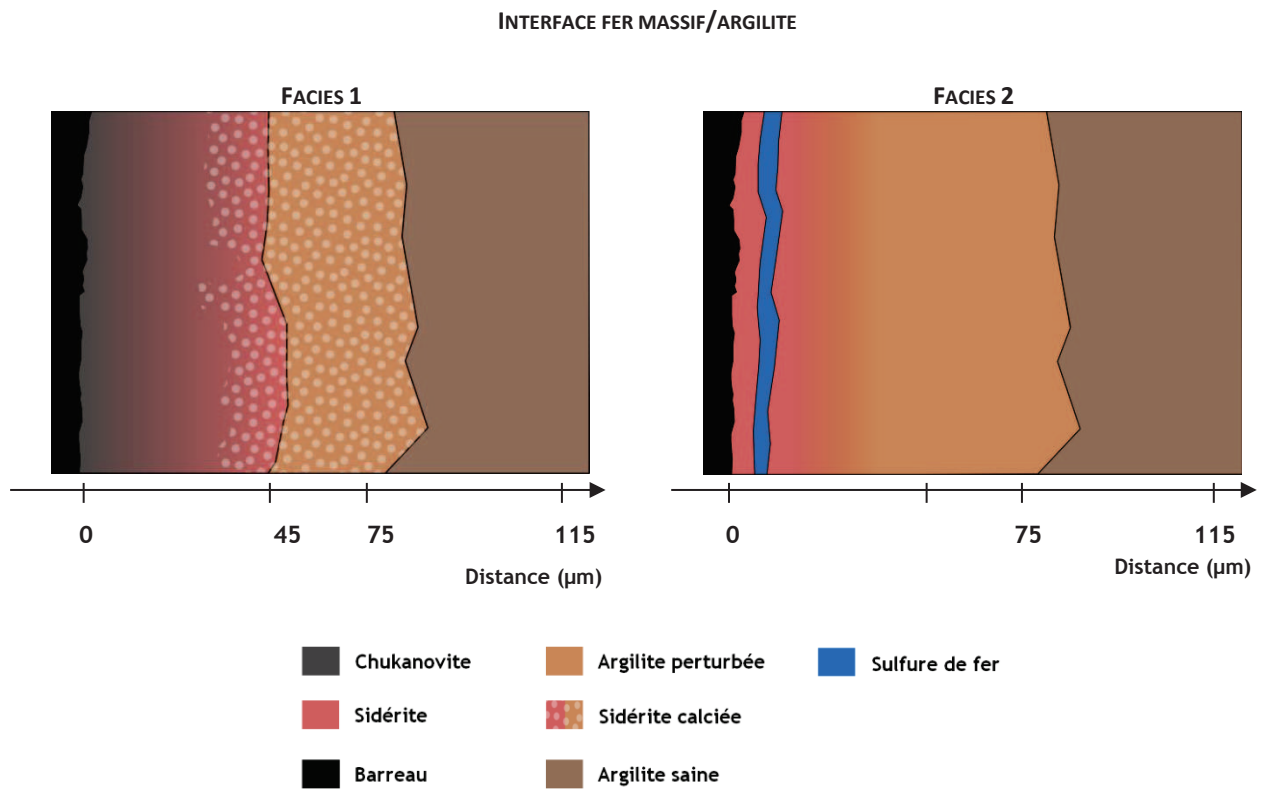
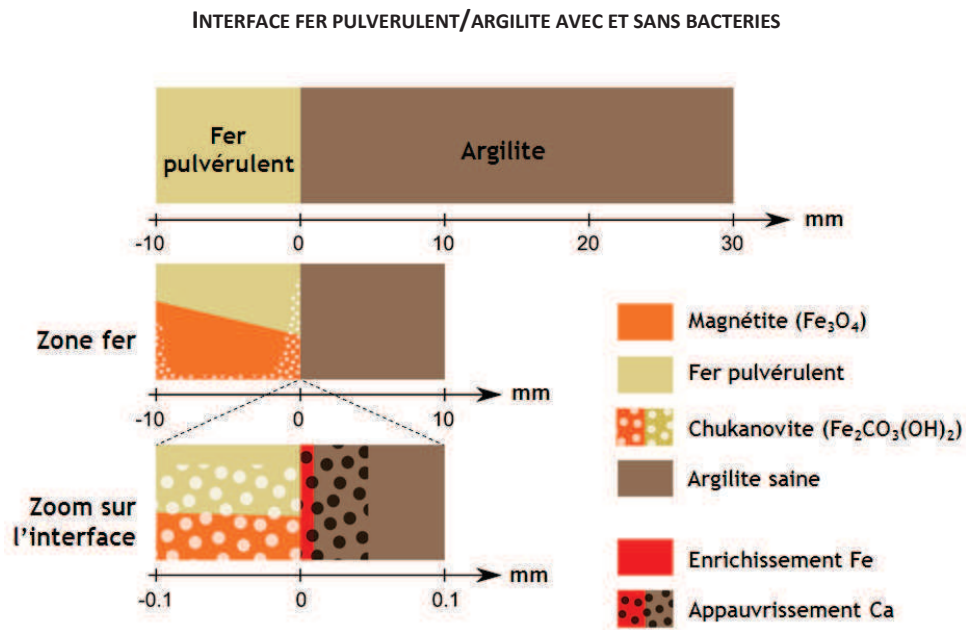


Figure 4.59. Schéma descriptif des faciès observés à chacune des interfaces.

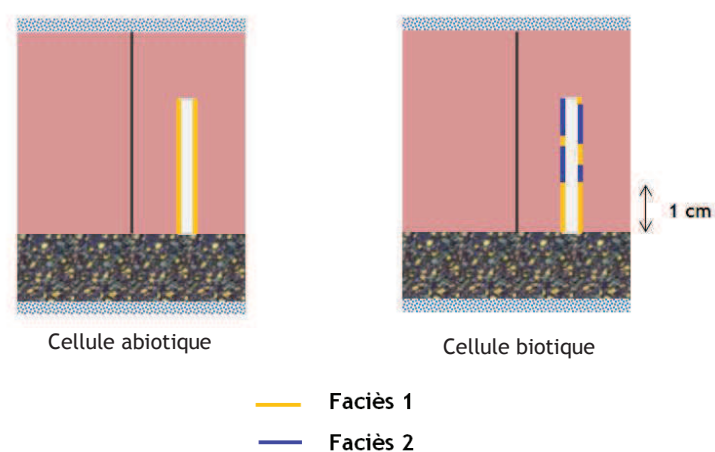


Figure 4.60. Localisation des faciès 1 et 2 au niveau de chaque cellule, à l'interface fer massif/argilite

#### SURVIE ET ACTIVITES DES BACTERIES

Les bactéries ont survécu pendant l'essai malgré une chute de la population observée après 200 jours d'expérimentation. Il est cependant impossible de discriminer par la méthode de comptage et l'étude de la diversité génétique que les deux souches ont bien survécu. La consommation de sulfates et la précipitation de sulfures de fer sous forme de mackinawite ( $\text{FeS}$ ) confirment que les BSR ont été actives, l'hydrogène produit par la corrosion du fer semblant être primordial dans les expérimentations menées au cours de ces travaux. Aucun indice indiquant la survie des BFR n'a été relevé.

#### PRODUITS DE CORROSION FORMES

Les produits de corrosion observés aux interfaces sont la magnétite et la chukanovite à l'interface fer pulvérulent/argilite, la sidérite et la chukanovite à l'interface fer massif/argilite (faciès 1) et la sidérite et mackinawite à l'interface fer pulvérulent/argilite en présence de bactéries. La magnétite et les carbonates de fer sont des phases couramment observées en conditions réductrices lors d'expérimentations menées en laboratoire en conditions réductrices ou lors de l'étude des analogues archéologiques. La mackinawite est attribuée aux activités bactériennes.

L'observation de ces phases en particulier indique des conditions chimiques particulières. Ceci sera discuté au chapitre 5 en prenant en compte les modélisations effectuées afin de comprendre les mécanismes en jeu aux interfaces.

#### PERTURBATION DES PHASES ARGILEUSES

L'extension des perturbations dues à l'enrichissement en fer sont très faibles à chacune des deux interfaces,  $10\ \mu\text{m}$  à l'interface fer pulvérulent/argilite et  $30\ \mu\text{m}$  à l'interface fer massif/argilite. L'enrichissement en fer est du même ordre de grandeur, environ 10-15 % atomique. Une diminution de l'aluminium et du potassium à l'interface fer pulvérulent argilite et une diminution de l'aluminium et de la silice et du potassium à l'interface fer massif/argilite est observée et suggèrent une réactivité particulière des phases smectitiques déjà observée.

Enfin, des silicates de fer (phases à  $7\ \text{\AA}$ ) de la famille des serpentines ont été mis en évidence à l'interface fer massif/argilite seulement en présence de bactéries. Cependant, leur formation n'est pas associée à la présence de bactéries puisque ces phases ont déjà été rencontrées lors d'études d'interaction fer/argile antérieure.

Aucune différence n'a été observée avec et sans bactéries au niveau des phases argileuse, ni en terme d'extension ni de perturbation. Des techniques plus précises de caractérisation sont nécessaires pour caractériser plus finement cette zone transformée.

#### IMPACTS DES FISSURES

Aucune réactivité particulière ni colmatage n'a été noté au niveau de la fissure. Il semble pourtant qu'elle était circulante pendant l'essai, la déplétion en calcium étant observée de part et d'autre de celle-ci. La chukanovite et la magnétite sont toutes les deux rencontrées dans la zone fer en amont de la fissure.



# Chapitre 5 - MODELISATIONS COUPLEES CHIMIE/TRANSPORT DES PROCESSUS AUX INTERFACES

---

<b>5.1</b>	<b>Définition du modèle d'eau synthétique-----</b>	<b>155</b>
<b>5.2</b>	<b>Modélisation de l'hydrodynamisme de la cellule -----</b>	<b>158</b>
5.2.1	<i>Résultats expérimentaux : évolution des débits pendant l'essai-----</i>	<i>159</i>
5.2.2	<i>Rôle de la fissure dans l'écoulement-----</i>	<i>160</i>
5.2.3	<i>Fermeture de la porosité de la zone de poudre de fer -----</i>	<i>165</i>
<b>5.3</b>	<b>Rappel des faciès observés expérimentalement -----</b>	<b>168</b>
<b>5.4</b>	<b>Calculs géochimiques préliminaires -----</b>	<b>169</b>
5.4.1	<i>Influence des activités bactériennes -----</i>	<i>170</i>
5.4.2	<i>Formation de produits de corrosion -----</i>	<i>174</i>
5.4.2.1	<i>Magnétite, chukanovite à l'interface fer pulvérulent/argilite -----</i>	<i>174</i>
5.4.2.2	<i>Formation de carbonates de fer à l'interface fer massif/argilite -----</i>	<i>179</i>
<b>5.5</b>	<b>Modélisation des processus chimiques mis en jeu a l'interface fer pulvérulent/argilite -----</b>	<b>181</b>
5.5.1	<i>Démarche et paramètres du modèle -----</i>	<i>181</i>
5.5.1	<i>Chimie de l'eau -----</i>	<i>184</i>
5.5.2	<i>Evolution de la minéralogie au sein de la zone fer-----</i>	<i>188</i>
5.5.3	<i>Evolution de la minéralogie et des cations échangeables au sein de l'argilite -----</i>	<i>193</i>
<b>5.6</b>	<b>Modélisation des processus chimique mis en jeu a l'interface fer massif/argilite-----</b>	<b>197</b>
5.6.1	<i>Démarche de modélisation et paramètres associés-----</i>	<i>198</i>
5.6.2	<i>Minéralogie à l'interface -----</i>	<i>199</i>
5.6.3	<i>Impacts bactériens -----</i>	<i>200</i>
5.6.4	<i>Influence du pH-----</i>	<i>201</i>
<b>5.7</b>	<b>Synthèse -----</b>	<b>202</b>



Au chapitre 4, la chimie des percolats a été présentée ainsi que les résultats des observations des phases solides. Le suivi chimique des percolats en sortie de cellule a mis en évidence une réactivité particulière de la cellule biotique. Aucun impact bactérien n'a été mis en évidence à l'interface fer pulvérulent/argilite, un seul faciès commun ayant été observé au niveau de cette interface. En revanche, la précipitation de phases sulfurées a été observée à l'interface fer massif/argilite. Il s'agit à présent de comprendre les processus en jeu aux interfaces et d'identifier les paramètres clés les contrôlant à l'aide de calculs géochimiques réalisés avec les codes CHESS et HYTEC, et également de déterminer le rôle de la fissure dans l'écoulement alors qu'aucune phase néoformée n'a été mise en évidence à son niveau.

En premier lieu, le modèle d'eau synthétique est présenté, ce modèle ayant permis d'obtenir une composition d'eau qui puisse être fabriquée au laboratoire. La contribution de la fissure à l'écoulement d'eau au sein de la cellule est ensuite discutée. Enfin, les modélisations des processus chimiques aux deux interfaces sont présentées.

## 5.1 DEFINITION DU MODELE D'EAU SYNTHETIQUE

Ce paragraphe présente la démarche permettant d'établir la composition de l'eau synthétique en équilibre avec l'argilite de Tournemire à 60 °C. Cette eau de synthèse est l'eau qui circule dans les cellules intégrées mais également qui sert de base aux expérimentations en système fermé dédiées à l'étude de la MO et aux milieux de culture bactérien.

Un modèle a été réalisé par TREMOSA ET AL. (2011) avec le code PHREEQC et la base de données Thermochimie en vue de reproduire le profil de composition de la chimie des eaux dans la formation du Toarcien. Ce modèle repose essentiellement sur la prise en compte des réactions d'échange d'ions et suppose un équilibre avec la calcite, le quartz et la pyrite. L'échangeur d'ions est porté par l'illite, qui possède trois sites d'échanges, et la smectite, qui possède un seul site. Cet échangeur contrôle les autres cations échangeables (strontium, magnésium, sodium, potassium). La synthèse des résultats obtenus au niveau du tunnel est reportée dans le tableau 5.1 et le tableau 5.2.

Tableau 5.1. Composition chimique calculée (TREMOSA ET AL., 2011)

		(TREMOSA ET AL., 2011)
T	°C	15
Na	(mol.L <sup>-1</sup> )	2,13 10 <sup>-2</sup>
K	(mol.L <sup>-1</sup> )	7,2 10 <sup>-4</sup>
Mg	(mol.L <sup>-1</sup> )	9,0 10 <sup>-4</sup>
Ca	(mol.L <sup>-1</sup> )	1,8 10 <sup>-3</sup>
Cl	(mol.L <sup>-1</sup> )	4,5 10 <sup>-2</sup>
SO <sub>4</sub>	(mol.L <sup>-1</sup> )	9,5 10 <sup>-3</sup>
TIC	(mol.L <sup>-1</sup> )	4,2 10 <sup>-3</sup>
Sr	(mol.L <sup>-1</sup> )	3,3 10 <sup>-5</sup>
Si	(mol.L <sup>-1</sup> )	1,3 10 <sup>-4</sup>
pH	(-)	7,74
I	(mol.L <sup>-1</sup> )	3,5 10 <sup>-2</sup>

Tableau 5.2. Pourcentage calculé des cations échangeables (TREMOSA ET AL., 2011)

	% en équivalents
Na <sup>+</sup>	19,5
K <sup>+</sup>	13,8
Mg <sup>2+</sup>	21,4
Ca <sup>2+</sup>	44,2
Sr <sup>2+</sup>	1,13

Les **contraintes expérimentales** susceptibles d'impacter les équilibres physico-chimiques doivent être prises en compte. Ce sont par exemple l'élévation de température à 60 °C tandis que la fabrication de l'eau a lieu à 25 °C ou encore l'ajout d'éléments nécessaires au développement des bactéries tels que le phosphore ou l'azote. Les sulfates sont considérés en concentration suffisante dans l'eau de Tournemire. Les quantités de ces éléments (azote et phosphore) à ajouter ont été déterminées par dilution du milieu de référence M1 (KOSTKA AND NEALSON, 1998). En effet, en raison du renouvellement continu mais à un faible débit (1 mL.j<sup>-1</sup> en sortie) du milieu dans la cellule de percolation, les teneurs initiales du milieu M1 ont été diluées par trois (phosphate 0,3 mmol.L<sup>-1</sup> et azote 0,6 mmol.L<sup>-1</sup>).

### SIMULATIONS

L'approche de construction du modèle présenté a consisté en la reproduction stricte du modèle de TREMOSA ET AL. (2011) avec le code CHESS, dans un premier temps. La température a ensuite été élevée et quelques modifications et hypothèses ont été apportées au modèle. La composition de l'eau en équilibre avec l'argilite de Tournemire à 60 °C a ensuite été modifiée afin que sa fabrication au laboratoire soit possible. Le modèle est ainsi construit :

- Cortège minéralogique : le cortège minéralogique est composé des phases suivantes : la pyrite, le quartz et la calcite ;
- Anions majeurs : les trois anions considérés dans ce modèle sont les sulfates, les chlorures et le carbonates. Ces derniers sont contrôlés par le système carbonate détaillé ci-après. Les concentrations en sulfates et chlorures sont fixées en entrée. Seuls les chlorures et les sulfates sont considérés comme principaux contributeurs anioniques dans ce modèle. ; Cations majeurs : les cations considérés ici sont le strontium, le sodium, le magnésium et le potassium, leurs concentrations sont directement fixées en entrée. Les concentrations du calcium et de la silice sont imposées par les phases solides, respectivement la calcite et le quartz ;
- Système carbonate : la pression partielle en CO<sub>2</sub> mesurée par TREMOSA ET AL. (2011) a également été imposée à 10<sup>-2,44</sup>, en bon accord avec le modèle de TREMOSA ET AL. (2011) ;
- L'introduction des réactions d'échange cationique est basée sur le modèle de TREMOSA ET AL. (2011) (cf. chapitre 2).

Les résultats de la simulation CHESS reproduisant le modèle de TREMOSA ET AL. (2011) sont reportés dans le tableau 5.3 et le tableau 5.4.

Tableau 5.3. Comparaison des résultats du modèle avec l'échangeur d'ions et du modèle de TREMOSA ET AL. (2011)

Espèce		(TREMOSA ET AL., 2011)	Modèle
T	°C	15	15
Na <sup>+</sup>	(mol.L <sup>-1</sup> )	2,13 10 <sup>-2</sup>	2,09 10 <sup>-2</sup>
K <sup>+</sup>	(mol.L <sup>-1</sup> )	7,2 10 <sup>-4</sup>	7,11 10 <sup>-4</sup>
Mg <sup>2+</sup>	(mol.L <sup>-1</sup> )	9,0 10 <sup>-4</sup>	9,2 10 <sup>-4</sup>
Ca <sup>2+</sup>	(mol.L <sup>-1</sup> )	1,8 10 <sup>-3</sup>	1,9 10 <sup>-3</sup>
Cl <sup>-</sup>	(mol.L <sup>-1</sup> )	4,5 10 <sup>-2</sup>	4,5 10 <sup>-2</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	(mol.L <sup>-1</sup> )	9,5 10 <sup>-3</sup>	9,5 10 <sup>-3</sup>
TIC	(mol.L <sup>-1</sup> )	4,2 10 <sup>-3</sup>	4,1 10 <sup>-3</sup>
Sr <sup>2+</sup>	(mol.L <sup>-1</sup> )	3,3 10 <sup>-5</sup>	3,3.10 <sup>-5</sup>
Si	(mol.L <sup>-1</sup> )	1,3 10 <sup>-4</sup>	1,3 10 <sup>-4</sup>
pH	(-)	7,74	7,74
I	(mol.L <sup>-1</sup> )	3,5 10 <sup>-2</sup>	3,42 10 <sup>-2</sup>

Tableau 5.4. Comparaison des pourcentages d'ions sorbés en équivalents.

	(TREMOSA ET AL., 2011)	Modèle
Na <sup>+</sup>	19,5 %	20,2 %
K <sup>+</sup>	13,8 %	14,2 %
Mg <sup>2+</sup>	21,4 %	20,9 %
Ca <sup>2+</sup>	44,2 %	43,3 %
Sr <sup>2+</sup>	1,13 %	1,43 %

Les concentrations obtenues avec le code CHESS sont proches de celles de TREMOSA ET AL. (2011). Le modèle ainsi obtenu est la base de l'élaboration de l'eau synthétique fabriquée au laboratoire. Les effets de l'élévation de température à 60 °C ainsi que de l'introduction de nouveaux éléments en quantité non négligeable dans ce modèle sont évaluées.

#### ELEVATION EN TEMPERATURE DU MODELE

L'objectif est ici de fabriquer une eau en équilibre avec l'argilite de Tournemire, à 60 °C (température des expériences). Par rapport au modèle initial quelques modifications ont été effectuées :

- L'échangeur cationique a été supprimé en raison de l'absence de données relatives aux constantes des réactions d'échange d'ions en température ;
- La mise à l'équilibre de la solution avec le quartz n'a pas été prise en compte, sa cinétique de dissolution étant faible ;
- La température initiale est de 15 °C et la pression en CO<sub>2</sub> est imposée à 10<sup>-2,44</sup>.

La précipitation est autorisée lors de la montée en température, les concentrations en phosphates et azote attendues sont ajoutées au modèle. Lors de la montée en température, la calcite et la dolomite sont sursaturées. La mise à l'équilibre de chacune de ces phases séparément a été testée. Les résultats obtenus avec ces hypothèses sont donnés dans le tableau 5.5.

**Tableau 5.5. Concentration en éléments majeurs de l'eau de Tournemire en fonction des phases à l'équilibre, calcite ou dolomite**

		Dolomite	Calcite
T	°C	60	60
Na	(mol.L <sup>-1</sup> )	2,1 10 <sup>-2</sup>	2,1 10 <sup>-2</sup>
K	(mol.L <sup>-1</sup> )	7,7 10 <sup>-4</sup>	7,3 10 <sup>-4</sup>
Mg	(mol.L <sup>-1</sup> )	8,1 10 <sup>-4</sup>	9,0 10 <sup>-4</sup>
Ca	(mol.L <sup>-1</sup> )	1,7 10 <sup>-3</sup>	1,7 10 <sup>-3</sup>
Cl	(mol.L <sup>-1</sup> )	4,5 10 <sup>-3</sup>	4,5 10 <sup>-3</sup>
SO <sub>4</sub>	(mol.L <sup>-1</sup> )	9,5 10 <sup>-3</sup>	9,5 10 <sup>-3</sup>
TIC	(mol.L <sup>-1</sup> )	3,9 10 <sup>-3</sup>	3,9 10 <sup>-3</sup>
Sr	(mol.L <sup>-1</sup> )	3,4 10 <sup>-5</sup>	3,4 10 <sup>-5</sup>
Si	(mol.L <sup>-1</sup> )	1,3 10 <sup>-4</sup>	1,3 10 <sup>-4</sup>
pH	(-)	7,09	7,15
I	(mol.L <sup>-1</sup> )	0,03512	0,03523

La dolomite étant une phase fréquemment rencontrée dans l'argilite de Tournemire, la composition de l'eau obtenue en autorisant sa précipitation à 60 °C a été retenue comme celle servant de base à l'eau fabriquée. Cependant, le choix de la calcite à l'équilibre aurait été plus judicieux. Elle est en effet observée plus fréquemment que la dolomite mais également sa constante cinétique de dissolution/précipitation est 100 fois plus élevée que celle de la calcite. Cependant, la prise en compte de cette hypothèse ne génère qu'une modification mineure de la composition de l'eau et la composition de l'eau fabriquée n'est pas remise en cause.

#### FABRICATION DE L'EAU AU LABORATOIRE

La composition obtenue a été modifiée afin de faciliter sa fabrication au laboratoire, au vu des sels disponibles. En effet, la concentration en chlorures a été augmentée à 7,15.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> tout en maintenant une concentration en anions constante (seuls les sulfates et les chlorures sont considérés dans la somme des anions). Cette concentration est plus élevée que celle mesurée par BENSENOUCI (2010), mais n'est pas aberrante au regard des valeurs mesurée par BEAUCAIRE ET AL. (2008) dans l'argilite de Tournemire. Afin de maintenir la somme des anions constante, la concentration en sulfates a donc été diminuée mais reste dans la gamme des concentrations mesurées par BEAUCAIRE ET AL. (2008). La composition finale de l'eau est donnée au tableau 5.6. Il convient de noter que l'eau synthétique ne contient pas de strontium, ce qui pourrait avoir un effet à long terme sur la chimie de cet élément dans les expériences en cellule.

**Tableau 5.6. Composition finale théorique et pH en ions majeurs de l'eau de synthétique (15 °C)**

Na	K	Ca	Mg	N	Cl	S	C	P	pH
(mmol/L)	(mmol/L)	(mmol/L)	(mmol/L)	(mmol/L)	(mmol/L)	(mmol/L)	(mmol/L)	(mmol/L)	
21,29	1,03	1,7	0,8	6	7,15	11,18	3,60	0,30	7,3

## 5.2 MODELISATION DE L'HYDRODYNAMISME DE LA CELLULE

Ces modélisations ont pour objectif d'évaluer la contribution de la fissure artificielle à l'écoulement dans les cellules de percolation. L'argilite ayant une porosité et une perméabilité très faible, la présence d'une fissure induit immédiatement une modification importante des conditions de transport. Ceci a pu être évalué pendant l'essai par le suivi des débits de chacune des deux cellules (mesuré par différence de masse). Les résultats de ce suivi sont présentés au paragraphe 5.2.1. L'évolution des débits a ensuite été simulée à l'aide du code HYTEC afin d'évaluer la modification de perméabilité de la fissure, puis celle de la zone de fer pulvérulent.

### 5.2.1 RESULTATS EXPERIMENTAUX : EVOLUTION DES DEBITS PENDANT L'ESSAI

Afin de comprendre la contribution d'une hétérogénéité de l'argilite, et en particulier celle d'une fissure à l'écoulement d'une solution, la carotte d'argilite de Tournemire introduite dans chacune des cellules est composée de deux demi-cylindres générant ainsi une fissure dite artificielle, confinés latéralement à 40 bars pendant toute la durée de l'essai via la cellule de confinement. Les deux graphiques suivants présentent l'évolution du débit moyen et l'évolution de la conductivité hydraulique de l'ensemble du système au cours du temps pour chaque cellule (figure 5.1), le débit ayant été suivi au cours de l'essai par différence de masse.

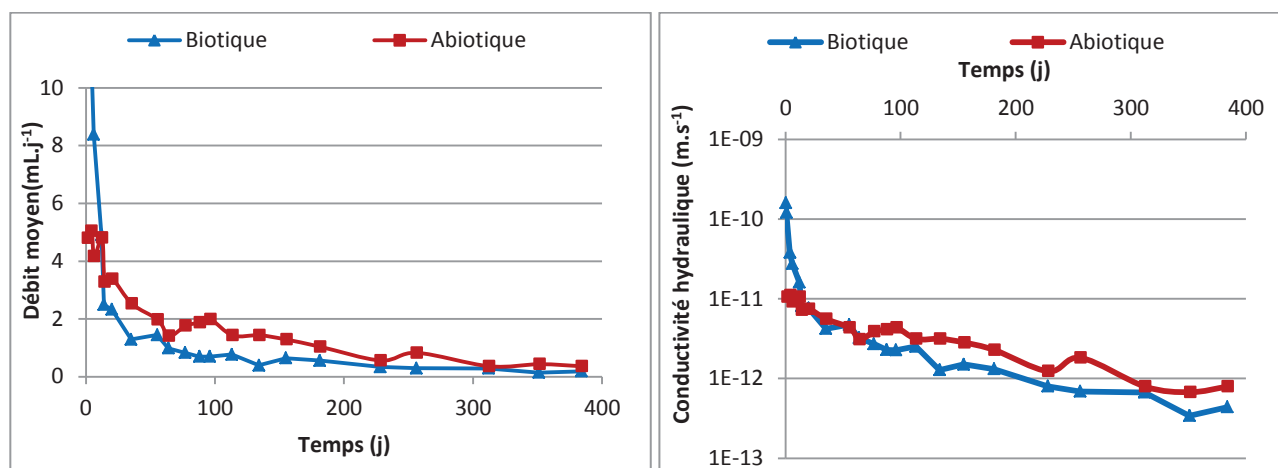


Figure 5.1. Evolution des débits moyens expérimentaux (mesurés par différence de masse) (à gauche) et de la conductivité hydraulique globale de l'ensemble du système (à droite) au cours du temps de chaque cellule de percolation

Le fluide a percolé instantanément dans tous les essais à un débit élevé, certainement dû à la présence de la fissure artificielle. Quatre périodes peuvent être distinguées :

- pendant les 5 premiers jours les débits sont particulièrement élevés mais diminuent ;
- de 5 à 20 jours, les débits sont supérieurs à 3 mL.j<sup>-1</sup> ;
- de 20 à 80 jours, les débits varient autour de 1 à 2 mL.j<sup>-1</sup> ;
- de 80 jours à la fin des expérimentations, le débit de percolation est inférieur à 1 mL.j<sup>-1</sup>.

La conductivité hydraulique globale du système a été calculée en utilisant la loi de Darcy. En fin d'essai, la conductivité hydraulique de l'ensemble du système ( $8 \cdot 10^{-13} \text{ m.s}^{-1}$ ) est comparable à celle de l'argilite saine bien que d'un ordre de grandeur plus élevée. La conductivité hydraulique de l'argilite saine est en effet de  $10^{-14} \text{ m.s}^{-1}$  parallèlement à la stratigraphie et de  $10^{-15} \text{ m.s}^{-1}$  perpendiculairement à la stratigraphie (BONIN, 1998). La valeur plus élevée déduite des expérimentations est due à la présence de la fissure et également dans une moindre mesure, à la microfissuration de l'argilite engendrée par le forage, les découpes et l'usinage. Les hypothèses prises ici qui permettent d'expliquer une diminution du débit sont les suivantes :

- La fermeture progressive de la fissure due au gonflement de minéraux argileux ou à la précipitation de nouvelles phases ;
- La fermeture de la porosité de la zone fer après précipitation de produits de corrosion dont le volume molaire est généralement plus important que celui du fer.

Le tableau 5.7 ci-dessous récapitule les hypothèses qui peuvent expliquer la diminution observée de débit et la démarche entreprise pour les vérifier.



Tableau 5.7. Hypothèses émises permettant d'expliquer la chute de débit

Hypothèse	Démarche
<b>Colmatage de la fissure</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Précipitation de nouvelles phases</li> <li>✓ Gonflement des minéraux argileux</li> </ul>	Observations MEB Modélisation afin de déterminer l'évolution de la conductivité hydraulique de la fissure -
<b>Fermeture de la porosité de la zone fer</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Précipitation de produits de corrosion de volume molaire plus important que le fer</li> </ul>	Observations MEB Modélisation afin de déterminer l'évolution de la conductivité hydraulique de la zone fer

Dans les faits, le gonflement des minéraux argileux au niveau de la fissure n'a pu être vérifié, le MET n'ayant pas été pas disponible et le système expérimental ne permettant pas ce type de mesures *in situ*. Cependant, aucune nouvelle phase n'a été observée dans la fissure artificielle (cf. observations MEB détaillées au chapitre 4).

## 5.2.2 Rôle de la fissure dans l'écoulement

Etant donné la symétrie de la cellule (cylindre, matériaux homogènes, présence de la fissure), les simulations ont été réalisées en deux dimensions afin de tenir compte de la fissure principale à l'aide de la version 3.6 du logiciel HYTEC. Le maillage complet est donné à la figure 5.2. Les principales caractéristiques du modèle sont les suivantes :

- La taille de mailles est constante sur l'ensemble du maillage et égale à 1 mm selon l'axe x et 0,5 mm selon l'axe y ;
- Quatre zones et unités chimiques principales : la zone de fer pulvérulent, la zone de fer massif, la zone de l'argilite de Tournemire et enfin celle de l'argilite fracturée appelée dans la suite de ce paragraphe « fissure » ;
- L'injection de l'eau synthétique est traduite par une différence de charge imposée entre la face d'injection à  $x = 0$  cm (150 m de colonne d'eau, soit 15 bars) et la face de sortie située à  $x = 4$  cm (pression atmosphérique, soit 10 mètres de colonne d'eau ou encore 1 bar) ;
- La température est fixée à 60 °C (calcul isotherme).

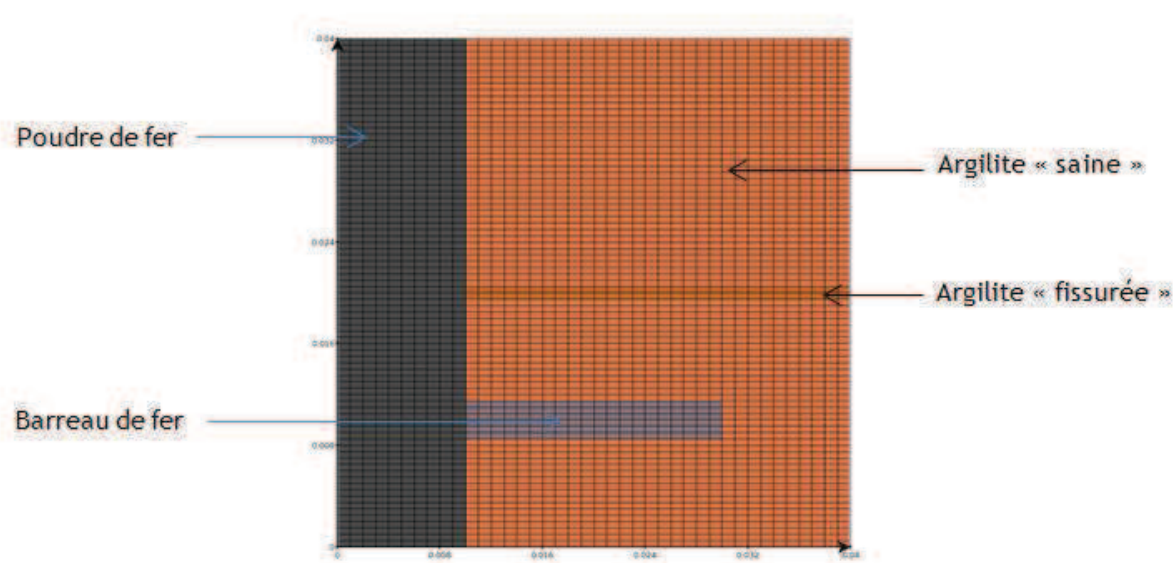


Figure 5.2. Maillage de la simulation des phénomènes de transport. L'interface est située à  $x = 1$  cm.

La taille des mailles a été optimisée pour les calculs de transport réactif. L'épaisseur de la zone fissurée est ainsi surestimée par rapport à la taille réelle de la fissure. Cette zone équivalente d'argilite fissurée comprend de manière approximative, l'effet de la fissure proprement dite ainsi que celui de l'argilite légèrement déstructurée autour de cette fissure.

Les valeurs et justification des paramètres physiques des quatre zones sont résumées au tableau 5.8. Les débits simulés obtenus en haut du dispositif (à la frontière droite du maillage rectangulaire, 2D) dans chaque zone (« argilite saine » et « fissure ») ont été rapportés dans un second temps (via un fichier Excel) à la géométrie réelle du dispositif expérimental, *i.e.* aux deux sections transversales semi-circulaires de l'argilite saine et à la section transversale quasi-rectangulaire de la zone fissurée.

**Tableau 5.8. Evolution au cours du temps des paramètres de transport dans les simulations HYTEC simulant la fermeture de la zone fissurée via la diminution de la conductivité hydraulique de cette zone**

Zone	Temps (Jours)	Porosité	$D_{eff}$ ( $m^2.s^{-1}$ )	Conductivité hydraulique ( $m.s^{-1}$ )	Remarque
<b>Poudre de fer</b>	0 à 400	0,48	$2,4 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-9}$	Empilement aléatoire de billes sphériques (DE MARSILY, 1981), conductivité hydraulique relativement faible pour des raisons numériques mais imposée supérieure à celle de l'argilite
<b>Barreau de fer</b>	0 à 400	0,05	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-15}$	Porosité et diffusion équivalentes comptant pour l'interstice (« vide ») présent entre l'argilite et le barreau non poreux, conductivité hydraulique très faible pour éluder tout artéfact numérique dans cette zone en cul de sac
<b>Argilite</b>	0 à 400	0,095	$2,6 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-13}$	Porosité de l'argilite de Tournemire, conductivité hydraulique évaluée expérimentalement
<b>Fissure</b>	0 à 5 5 à 20 20 à 140 140 à 400	0,095	$9,5 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-9}$ $3 \cdot 10^{-10}$ $5 \cdot 10^{-11}$ $2 \cdot 10^{-11}$	Porosité dans la zone « fissure » identique à celle de l'argilite, diffusion augmentée d'un facteur 4, conductivité hydraulique ajustée pour reproduire l'évolution des débits

#### SIMULATIONS REGIME DIFFUSIF PUR

Les modélisations ont tout d'abord été réalisées en diffusion pure (pas de gradient de pression), avec une condition aux limites imposant la concentration d'un traceur non réactif imposée en entrée de la zone fer (à gauche du domaine). Cette première simulation permet d'observer panache de diffusion avant surimposition d'un régime advectif. La figure 5.3 présente l'évolution de la concentration en traceur non réactif au cours du temps en régime diffusif, sa concentration étant imposée à  $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ .

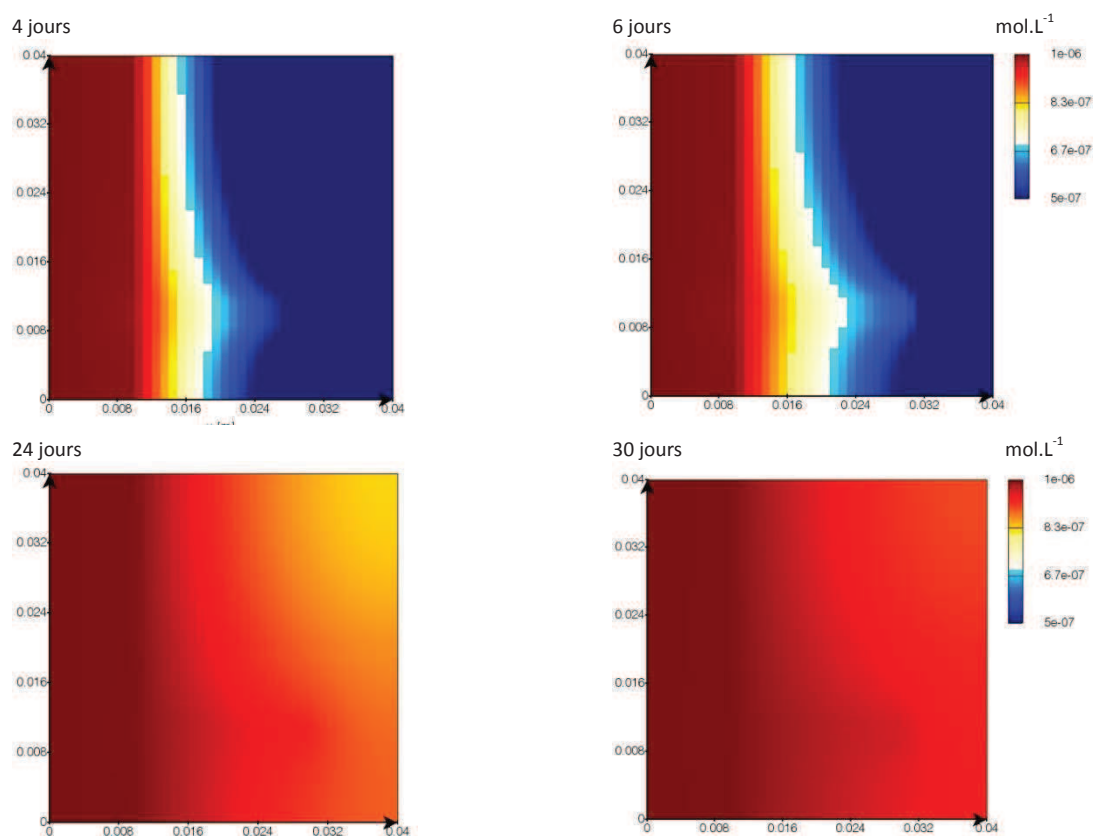


Figure 5.3. Evolution de la concentration en traceur ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) au cours du temps en diffusion pure (pas de gradient de pression), sous condition aux limites de concentration imposée à gauche du domaine

Le front d'évolution du traceur en fonction du temps est globalement parallèle à l'interface, progressant de la zone fer vers l'argilite. Le traceur diffuse plus rapidement au sein de la poudre de fer, et dans les interstices le long du barreau. Il n'y a pas d'effet notable de la zone fissurée. Après 30 jours, la concentration en traceur est homogène dans l'ensemble du système.

#### SIMULATION EN REGIME ADVECTIF PUR, AVEC GRADIENT DE PRESSION IMPOSE

La seconde simulation a ensuite été réalisée en tenant compte du gradient de pression imposé entre l'entrée et la sortie du système. La conductivité hydraulique de la zone « fissure » est modifiée au cours du temps afin de reproduire l'évolution des débits expérimentaux (tableau 5.8). Les graphiques de la figure 5.4 représentent l'évolution des débits mesurés expérimentalement dans chacune des deux cellules mais également ceux simulés dans la zone fissurée et la zone argilite ainsi que le débit total simulé. Ceci permet de discriminer la contribution de la zone argilite supposée non perturbée et celle de la zone fissurée.

Le traceur non réactif est injecté en continu en entrée de la zone de fer pulvérulent (frontière gauche du domaine) à une concentration de  $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ .

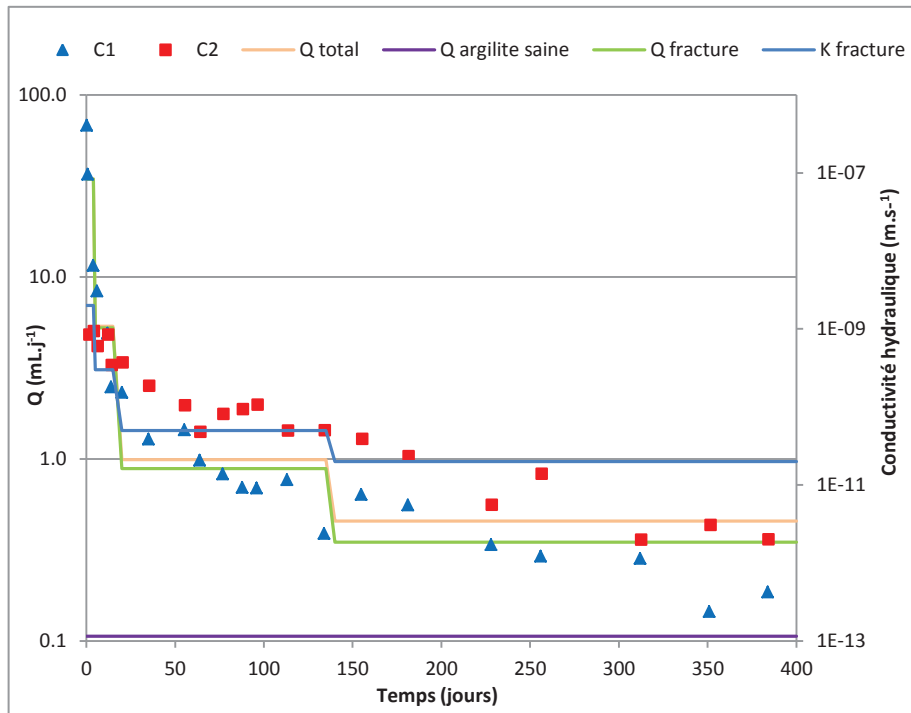


Figure 5.4. Evolution en fonction du temps des débits mesurés (points) et des débits simulés dans la zone fissurée dans la zone argilite saine et total ainsi que de la conductivité hydraulique variable de la zone fissurée

Les débits mesurés pour chacune des deux cellules sont bien reproduits par la simulation. Le flux d'eau circulant au travers de l'argilite non perturbée est faible ( $0,1 \text{ mL.j}^{-1}$ ) et ne varie pas au cours du temps. La contribution de la zone d'argilite « fissurée » à l'écoulement est importante tout au long de l'essai, la conductivité hydraulique de cette zone étant de  $2 \cdot 10^{-11} \text{ m.s}^{-1}$  en fin d'essai. Il est cependant possible que la conductivité hydraulique de la fissure soit plus élevée dans la fissure au sein des expérimentations, son épaisseur réelle étant plus faible que son épaisseur simulée.

La re-saturation entière de l'échantillon d'argilite a potentiellement duré plusieurs semaines malgré la percolation instantanée de l'eau synthétique observée dès la mise sous pression du système dans les essais où l'argilite est fissurée. La première goutte de solution a en effet percolé seulement après 15 jours d'expérimentation dans certains cas-test où l'échantillon d'argilite était massif en une seule pièce (essais non présentés) et non fissuré artificiellement. Ce contraste confirme également le rôle important de la fissure dans l'écoulement.

La figure 5.5 présente l'évolution simulée des vitesses de Darcy au cours du temps dans l'ensemble du système. L'écoulement est perturbé dans la zone de fer pulvérulent où l'ensemble du flux est dirigé vers la zone fissurée qui joue le rôle d'un drain hydraulique. La contribution de la fissure à l'écoulement est importante, même en fin d'essai où la vitesse de Darcy est de deux ordres de grandeur supérieure à celle dans l'argilite saine. Quant au barreau de fer massif, celui-ci représente une zone imperméable dans le système.



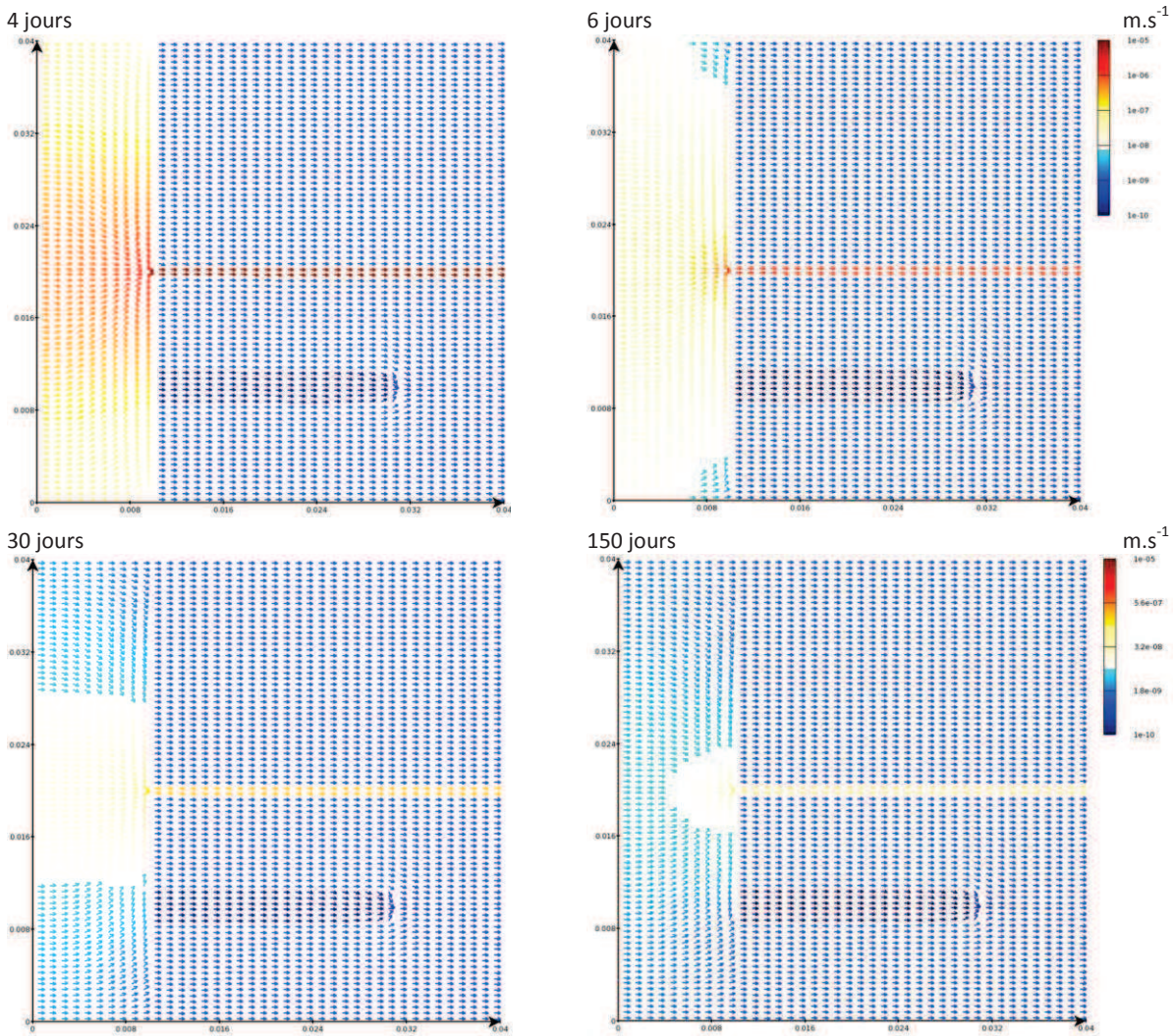


Figure 5.5. Simulation en fonction du temps des champs de vitesses de Darcy dans le système expérimental (échelle de couleurs logarithmique)

La figure 5.6 présente l'évolution simulée de la concentration en traceur non réactif au cours du temps sur l'ensemble du système. Le temps de transfert dans la poudre de fer est identique au calcul précédent en diffusion pure, sa progression dans l'argilite saine également. En revanche, le traceur circule très préférentiellement dans la zone d'argilite fissurée en régime advectif et colonise ensuite progressivement l'ensemble de la carotte d'argilite à partir i) de l'interface avec la poudre de fer et ii) des épontes de la fissure. Après 24 jours, la concentration en traceur est homogène dans l'ensemble des matériaux et égale à la concentration d'entrée.

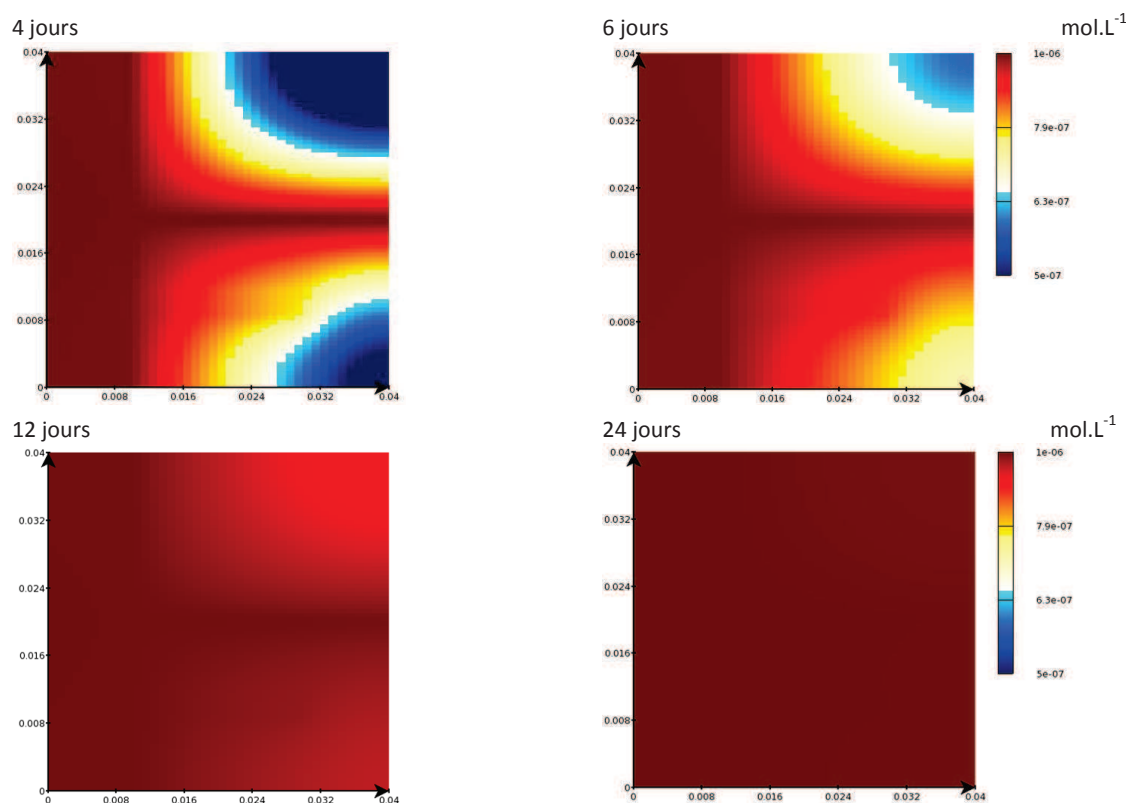


Figure 5.6. Evolution au cours du temps de la concentration en traceur non réactif en régime advectif (échelle logarithmique)

### 5.2.3 FERMETURE DE LA POROSITE DE LA ZONE DE POUDRE DE FER

La fermeture de la porosité de la zone de fer pulvérulent conduisant à une réduction de perméabilité pourrait également expliquer la diminution du débit global. En effet, la magnétite et la chukanovite ont été identifiées respectivement autour des grains de fer et dans la porosité intergranulaire. A la fin des expérimentations, cette zone s'est révélée fortement indurée ce qui renforce cette hypothèse (cf. Chapitre 4). Un maillage identique à celui des calculs précédents a été utilisé, seuls les paramètres physiques de zone de fer pulvérulent ont été modifiés (tableau 5.9). La conductivité hydraulique de la zone de la poudre de fer est modifiée au cours du temps afin de reproduire l'évolution des débits expérimentaux. Par simplicité, la porosité de cette zone n'a pas été réduite, seule la conductivité hydraulique de la zone fer a été modifiée. La conductivité hydraulique de la zone fissure est inchangée au cours du calcul et reste égale à la conductivité hydraulique initiale du calcul précédent, soit  $5 \cdot 10^{-9} \text{ m.s}^{-1}$ .

Tableau 5.9. Evolution au cours du temps des paramètres de transport dans les simulations HYTEC simulant la fermeture de la zone de fer pulvérulent via la diminution de la conductivité hydraulique de cette zone

Zone	Temps (Jours)	Porosité	$D_{eff}$ ( $m^2.s^{-1}$ )	Conductivité hydraulique ( $m.s^{-1}$ )	Remarque
Poudre de fer	0 à 5			$5 \cdot 10^{-10}$	
	5 à 20	0,48	$2,4 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-11}$	Empilement aléatoire de billes sphériques (DE MARSILY, 1981), la conductivité hydraulique est ajustée afin de reproduire au mieux les débits expérimentaux
	20 à 140			$2 \cdot 10^{-12}$	
	140 à 400			$8 \cdot 10^{-13}$	
Barreau de fer	0 à 400	0,05	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-15}$	Porosité et diffusion équivalentes prenant en compte pour l'interstice (« vide ») présent entre l'argilite et le barreau non poreux, conductivité hydraulique très faible pour s'affranchir de tout artefact numérique dans cette zone en cul de sac
Argilite	0 à 400	0,095	$2,6 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-13}$	Porosité de l'argilite de Tournemire, conductivité hydraulique évaluée expérimentalement
Fissure	0 à 400	0,095	$9,5 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-9}$	Porosité dans la zone « fissure » identique à celle de l'argilite, diffusion augmentée d'un facteur 4, conductivité hydraulique initiale de la simulation précédente et constante

Comme précédemment, cette simulation a été réalisée en tenant compte du gradient de pression imposé entre l'entrée et la sortie du système. La figure 5.7 permet de comparer l'évolution des débits mesurés dans les deux expérimentations, biotique et abiotique, aux débits simulés de la zone d'argilite fracturée, de la zone argilite et de l'ensemble du système (« total »). En fin d'essai, la conductivité hydraulique de la zone fer pulvérulent est faible, de l'ordre de  $8 \cdot 10^{-13} m.s^{-1}$ , soit un ordre de grandeur supérieur à celle de l'argilite saine, ce qui semble faible. Le débit de la zone « fissurée » diminue au cours du temps de la même manière que dans les calculs précédents. En revanche, la cause physique de cette diminution du débit observée au cours des simulations provient de la chute de débit en amont dans la zone de la poudre de fer.

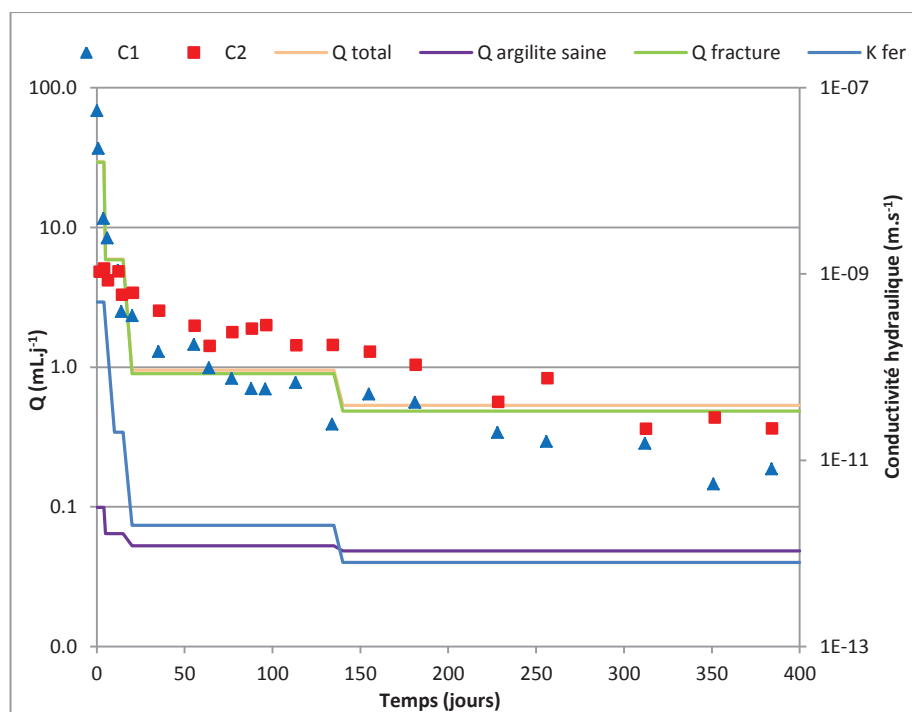


Figure 5.7. Evolution au cours du temps des débits mesurés (points) et des débits simulés dans la zone fissurée, dans la zone argilite saine et total ainsi que de la conductivité hydraulique variable de la zone fer

La figure 5.8 permet de visualiser l'effet de la diminution de la perméabilité de la zone de fer pulvérulent sur l'ensemble du système. De manière générale, les champs de vitesses de Darcy instantanées obtenus aux différents temps sont similaires à ceux obtenus dans les simulations précédentes où la perméabilité de la zone fissurée diminue



au cours du temps. L'effet drain de la zone fissurée pilote toujours l'orientation des vecteurs vitesses. Cependant, la perméabilité relativement plus faible de la zone fer ne permet plus une réorientation complète vers la zone fissurée en amont de celle-ci, dans la zone fer. Il convient de noter qu'un effet drainant additionnel au sein de l'argilite saine est observé, cet effet restant cependant numériquement très limité (échelle logarithmique).

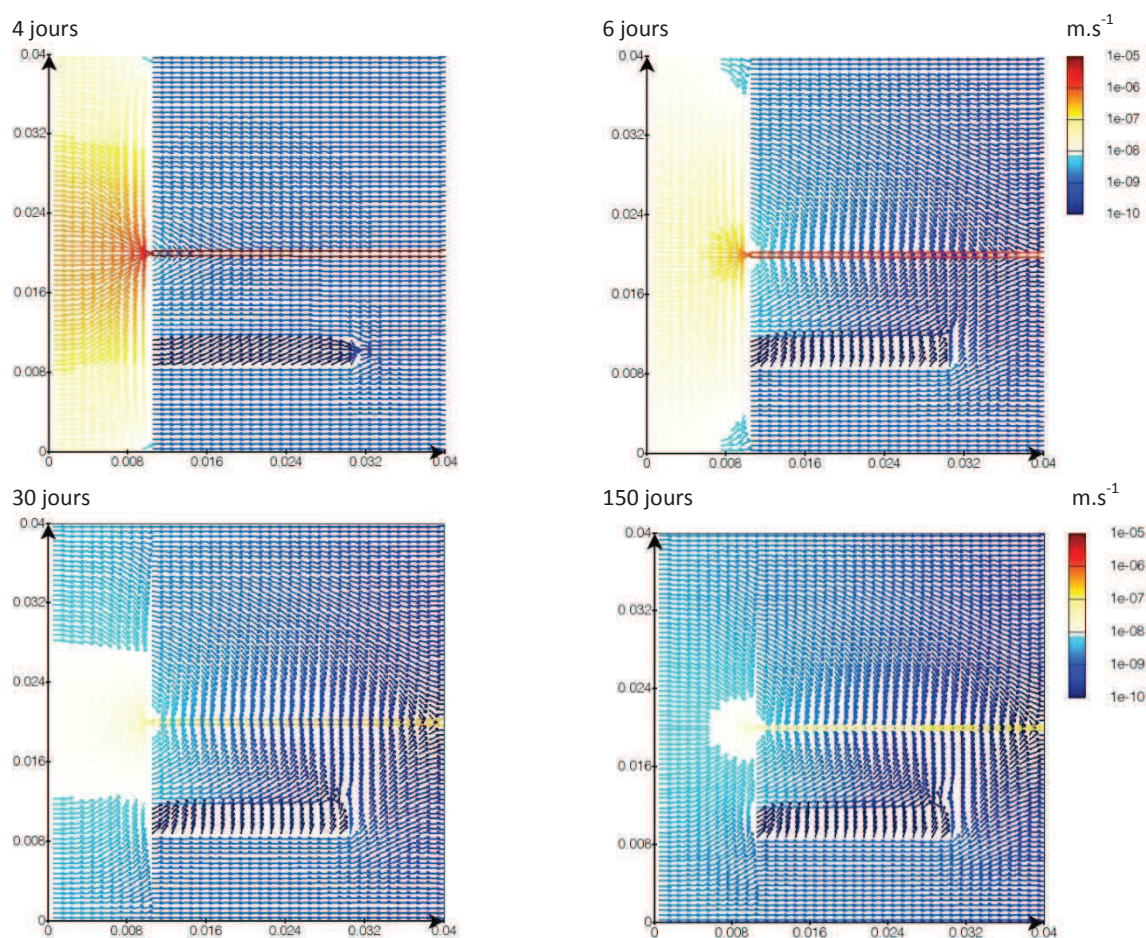


Figure 5.8. Simulation au cours du temps du champ de vitesse de Darcy dans le système expérimental (échelle logarithmique)

Enfin, l'effet drainant de la zone « fissure » est également mis en évidence lors de l'observation de l'évolution temporelle des profils de concentration en traceur non réactif (figure 5.9). Cependant, aucune réelle différence entre ces profils d'évolution et ceux obtenus en réduisant la conductivité hydraulique de la zone fissurée n'est notée.

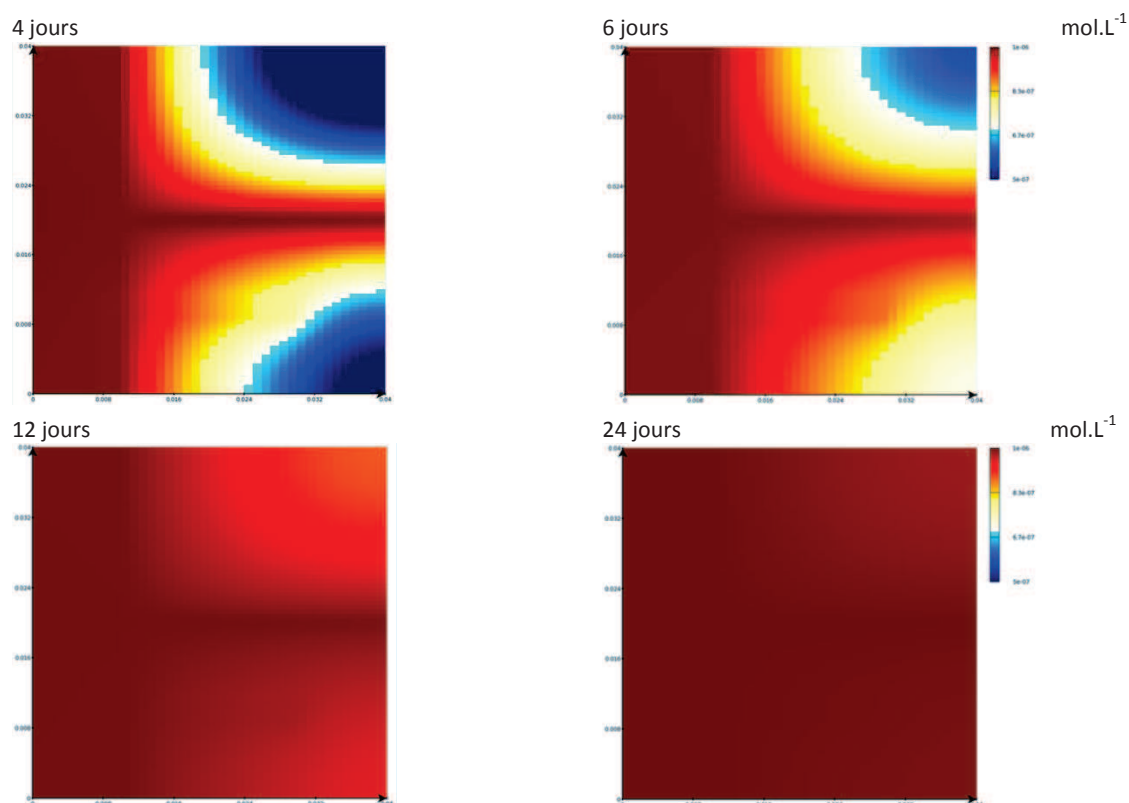


Figure 5.9. Evolution au cours du temps de la concentration en traceur non réactif en régime advectif (échelle logarithmique)

Au regard des calculs précédents, le colmatage de la fissure et la fermeture de la porosité de la zone de fer pulvérulent semblent être à l'origine de la diminution de débit observée. Il est cependant difficile de discriminer la contribution de chaque processus à la diminution du débit. Dans les deux cas, la fissure contribue pour une part importante à l'écoulement qui devient faible après 140 jours d'expérimentation.

### 5.3 RAPPEL DES FACIES OBSERVES EXPERIMENTALEMENT

Pour rappel, la figure 5.10 présente les différents faciès observés à l'interface fer pulvérulent/argilite et fer massif/argilite.

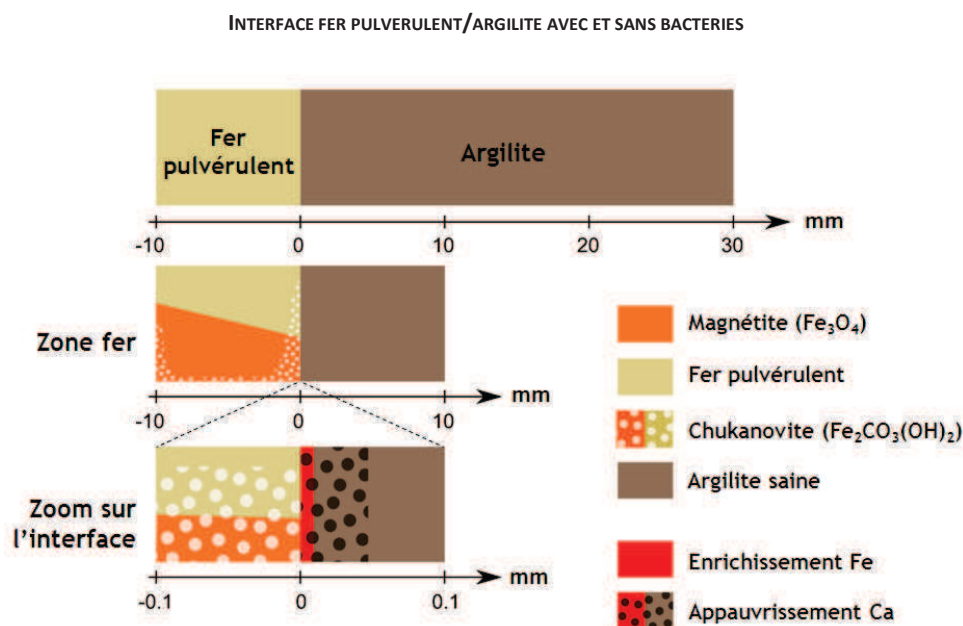


Figure 5.10. Faciès observés aux différentes interfaces avec et sans bactéries

## 5.4 CALCULS GEOCHIMIQUES PRELIMINAIRES

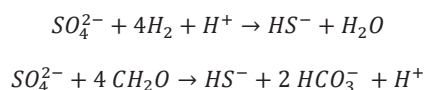
Des calculs à l'aide du code CHESS ont été réalisés dans un premier temps pour comprendre quel est l'impact des activités bactériennes sur la chimie locale et l'importance des produits secondaires du fer sur le pH des solutions et leurs conditions de formations. Ces premiers calculs CHESS permettent d'illustrer certains processus mais seules des modélisations couplées chimie transport réalisées avec le code HYTEC permettent de prendre en compte l'ensemble des processus mis en jeu au sein de la cellule.

### 5.4.1 INFLUENCE DES ACTIVITES BACTERIENNES

Le suivi chimique de percolats en sortie a mis en évidence une réactivité particulière de la cellule biotique :

- i) une légère augmentation du pH ;
- ii) une chute des concentrations en strontium, magnésium et calcium ;
- iii) une diminution de la teneur en sulfates.

Ceci est attribué aux activités bactériennes, et à en particulier celles des BSR. Ces dernières réduisent en effet les sulfates en utilisant un donneur d'électrons qui peut être soit l'hydrogène ou un composé organique ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) (cf. Chapitre 2) :



En fonction de la nature du donneur d'électrons, la réduction bactérienne des sulfates ne conduit pas à la formation de produits identiques. Chacune des deux réactions a été considérée afin d'évaluer leur effet respectif sur la chimie de la solution, par un calcul réalisé à l'aide du code CHESS. La démarche est alors la suivante :

- 1a) prise en compte de la réduction des sulfates par les BSR alors que le donneur d'électrons est l'hydrogène ;
- 1b) effets de cette réaction sur la chimie du milieu ;
- 2a) prise en compte de la réduction des sulfates par les BSR alors que le donneur d'électrons est un composé organique ;
- 2b) effets de cette réaction sur la chimie du milieu.

#### CONSOMMATION DES SULFATES PAR LES BSR UTILISANT L'HYDROGENE

La consommation des sulfates par les bactéries lorsqu'elles utilisent l'hydrogène comme donneur d'électrons est prise en compte via l'équation ci-dessus. La cinétique de consommation des sulfates est fixée  $10^{-8} \text{ molal.s}^{-1}$ . Cette constante cinétique est 10 fois plus faible que celle obtenue pour reproduire la consommation des sulfates par les bactéries dans la cellule de percolation biotique, par la modélisation couplée chimie-transport (paragraphe 5.5). En effet, les sulfates ne sont ici pas renouvelés en permanence par l'injection d'eau synthétique en entrée de cellule comme dans les calculs réalisés avec HYTEC. Ces simulations CHESS permettent donc d'illustrer les principaux processus, mais seules les simulations HYTEC permettent de représenter la complexité des expérimentations en cellules.

La figure 5.11 présente l'évolution des concentrations en sulfates,  $\text{HS}^-$  et du pH lorsque seule la réaction bactérienne de consommation des sulfates est introduite dans CHESS. Le potentiel redox est maintenu bas ( $E_h = -0,7 \text{ mV}$ ) afin que l'hydrogène nécessaire à la réduction des sulfates par les bactéries soit toujours en excès en l'absence d'une simulation explicite de la corrosion anoxique du fer. La concentration initiale en sulfates est  $11,5 \text{ mmol.L}^{-1}$  et égale à la concentration de l'eau synthétique.

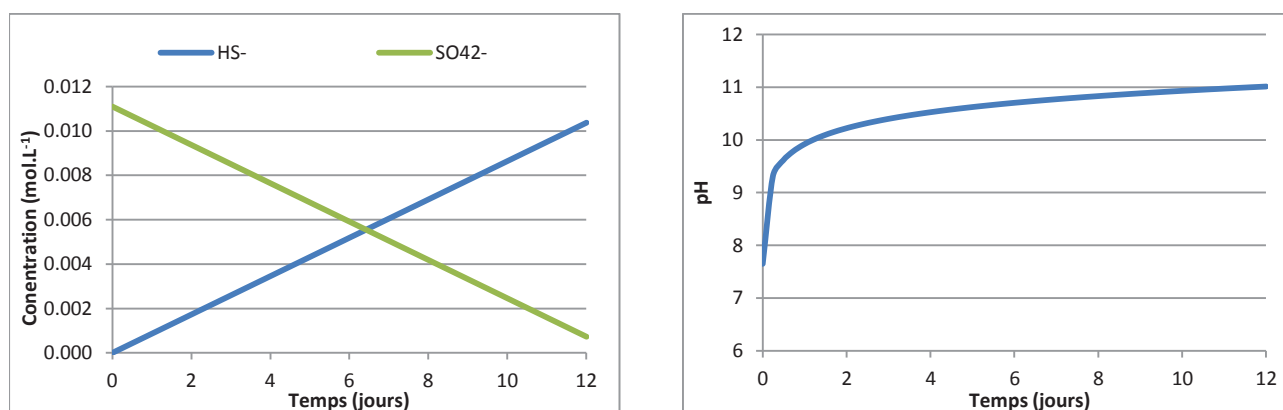


Figure 5.11. Evolution des concentrations en sulfates,  $HS^-$  et du pH

Parallèlement à la diminution de la concentration en sulfates, une augmentation de la concentration en sulfures est observée. C'est pourquoi ils sont entièrement consommés après 12 jours, aucune circulation d'eau synthétique permettant leur renouvellement n'ayant lieu. Le pH augmente rapidement dès les premiers jours pour se stabiliser à 11 indiquant que les activités des BSR sont responsables d'une forte augmentation du pH. Il s'agit maintenant de s'intéresser à l'effet de cette augmentation de pH dans un modèle complet, tenant compte de la corrosion du fer pulvérulent et reproduisant localement l'interface fer pulvérulent/argilite.

#### INFLUENCE DE L'UTILISATION D'HYDROGENE PAR LES BSR SUR LA CHIMIE DU MILIEU

L'impact potentiel des activités BSR utilisant l'hydrogène sur la chimie de l'eau interstitielle au sein de l'expérimentation est modélisé en introduisant :

- le modèle d'argilite (tableau 5.10) sous contrôle cinétique ;
- le modèle cinétique de corrosion du fer dont les paramètres sont donnés au (tableau 5.11) ;
- la précipitation de magnétite.

Tableau 5.10. Minéralogie de l'argilite de Tournemire prise en compte dans les simulations (porosité de 9,5 %)

Phase	Masse ( $kg.L^{-1}$ )
Calcite	3,78
Kaolinite	1,5
Montmorillonite	1,75
Quartz	6,1
Pyrite	0,4
Echangeur	26

Tableau 5.11. Paramètres chimiques du fer pulvérulent et de la corrosion pris en compte dans les modélisations

Paramètre	Valeur	Remarque
Masse de fer	$7,6 kg.L^{-1}$	Pour une porosité de 52 %
Surface spécifique	$0,5 m^2.g^{-1}$	
Vitesse de corrosion	$1 \cdot 10^{-10} mol.m^{-2}.s^{-1}$	Valeur déduite des expérimentations

La figure 5.12 présente l'évolution de la magnétite, du pH et de l'indice de saturation de la calcite lorsque la réaction de réduction bactérienne des sulfates est activée.

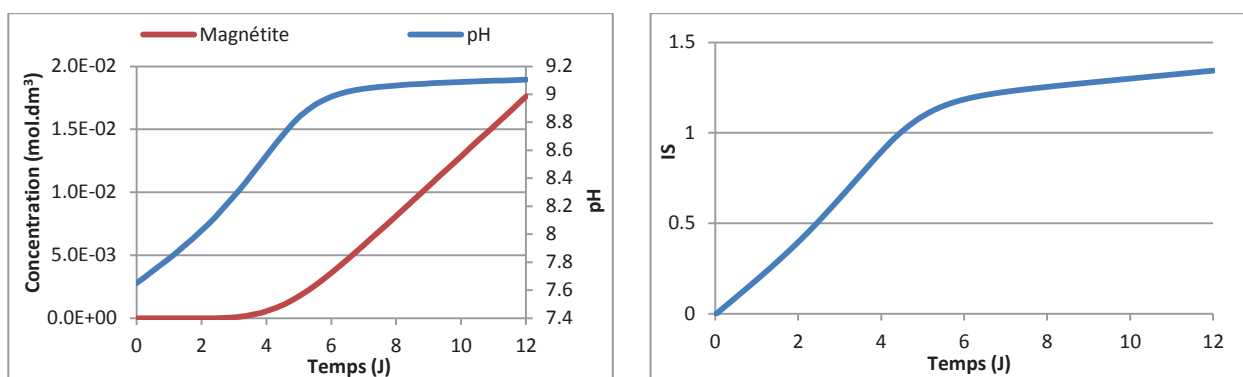


Figure 5.12. Evolution du pH et de la magnétite (à gauche) et de l'indice de saturation de la calcite strontiée au cours du temps

Comme attendu, le pH augmente rapidement mais se stabilise après 6 jours à 9,1 (l'influence des phases secondaires sur le pH est discutée plus en détail au paragraphe 5.4.2.1 de ce chapitre). Cette valeur de pH est attribuée conjointement à la formation de magnétite et aux activités bactériennes. La formation de magnétite s'enclenche après 3,5 jours de calculs lorsque le pH devient supérieur à 8,1, ce qui est en accord avec le domaine de stabilité de la magnétite (figure 5.13).

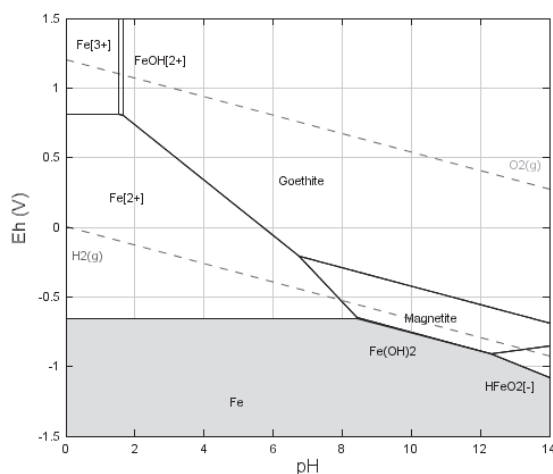


Figure 5.13. Diagramme de Pourbaix du système  $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}$  à  $60\text{ }^\circ\text{C}$  (concentration totale en fer  $10^{-5}\text{ mol.L}^{-1}$ ). Les droites pointillées définissent le domaine de stabilité de l'eau (Hématite exclue).

En parallèle, une augmentation de l'indice de saturation de la calcite strontiée est observée, celle-ci étant de plus en plus sursaturée lorsque le pH augmente. Une très faible quantité de calcite strontiée ( $\text{Ca}_{0,975}\text{Sr}_{0,025}\text{CO}_3$ ) précipite lorsqu'elle y est autorisée, engendrant une diminution conjointe de la concentration en calcium et strontium (figure 5.14).



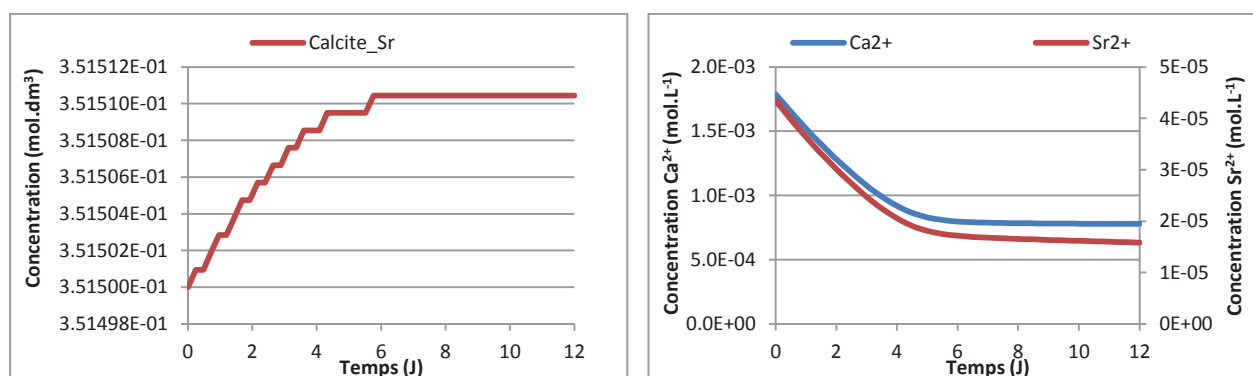


Figure 5.14. Evolution de la calcite strontiée ( $\text{Ca}_{0,975}\text{Sr}_{0,025}\text{CO}_3$ ) et de la concentration en calcium et strontium en solution.

Il convient de noter que la strontianite (carbonate de strontium) est autorisée à précipiter mais n'apparaît pas car elle reste sous saturée tout au long du calcul. Pour simuler la chute de concentration en strontium et calcium en solution observée expérimentalement, il est nécessaire d'avoir un modèle de co-précipitation de calcium et strontium représentée ici par la calcite strontiée.

#### CONSOMMATION DES SULFATES PAR LES BSR UTILISANT LA MATIERE ORGANIQUE

Lorsque la matière organique, dans le cas présent  $\text{CH}_2\text{O}$ , est donneur d'électrons (équation décrite en début de section), la consommation bactérienne des sulfates conduit à la formation de sulfures, de carbonates ainsi qu'à une diminution de pH (formation de protons). La même cinétique de consommation des sulfates que précédemment est appliquée. La figure 5.15 présente alors l'évolution des concentrations en sulfates,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$  et du pH.

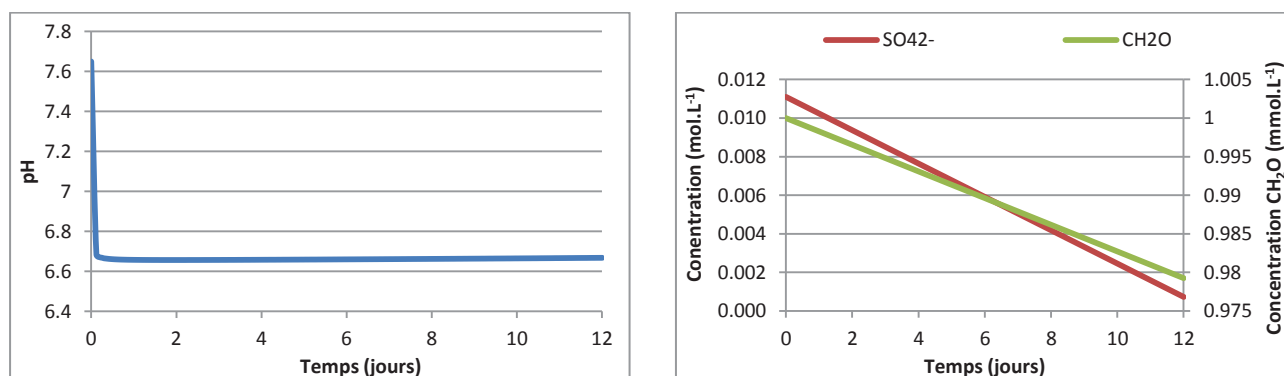


Figure 5.15. Evolution du pH et de la concentration en sulfate et  $\text{CH}_2\text{O}$  au cours du temps.

Les sulfates sont toujours consommés pour former des sulfures. Contrairement au calcul précédent où le donneur d'électrons est l'hydrogène et où une augmentation du pH est observée, une chute du pH à 6,65 est ici observée par la production de  $\text{H}_2\text{S}$  et de  $\text{HCO}_3^-$ .

#### INFLUENCE DE L'UTILISATION D'UN COMPOSE ORGANIQUE PAR LES BSR SUR LA CHIMIE DU MILIEU

L'impact potentiel des activités BSR utilisant l'hydrogène sur la chimie de l'eau interstitielle au sein de l'expérimentation est modélisé en introduisant :

- le modèle d'argilite (tableau 5.10) ;
- le modèle de corrosion du fer (tableau 5.11) ;
- la précipitation de magnétite et de chukanovite.

Lorsque cette réaction de consommation des sulfates est prise en compte, la chukanovite se forme grâce aux carbonates produits. Cette néoformation se fait au détriment de la calcite strontiée. Ceci ne permettrait donc pas d'expliquer la chute des concentrations en strontium, calcium et magnésium observée expérimentalement



Lors du suivi chimique des percolats en sortie de cellule, une réactivité spécifique a été mise en évidence dans la cellule de percolation biotique. En effet, une chute importante des concentrations en calcium, strontium, magnésium a été observée, ainsi qu'une augmentation de pH. Cette activité particulière est attribuée aux activités bactériennes et en particulier, celles de la BSR. La réaction de consommation de sulfates est différente en fonction du donneur d'électrons, la matière organique ou l'hydrogène. Les deux voies ont été explorées afin de comprendre l'impact de cette consommation bactérienne de sulfates sur la chimie du milieu par des calculs CHESS. Une diminution de la concentration en calcium et strontium est observée lorsque le donneur d'électrons est l'hydrogène, le pH devenant basique et favorisant ainsi la précipitation de calcite strontiée. Au contraire, la chute des cations n'est pas expliquée lorsque le donneur d'électron est une molécule organique. Le pH reste en effet proche de la neutralité et la précipitation de chukanovite est en compétition avec la formation de calcite strontiée.

## 5.4.2 FORMATION DE PRODUITS DE CORROSION

### 5.4.2.1 Magnétite, chukanovite à l'interface fer pulvérulent/argilite

La magnétite est observée sur l'ensemble de la zone de fer pulvérulent, de l'entrée jusqu'à l'interface. L'épaisseur de magnétite, formée autour des grains diminue de l'entrée jusqu'à l'interface. Les concentrations en fer dissout sont très faibles, de l'ordre de  $10^{-7}$  mol.L<sup>-1</sup>. La chukanovite est quant à elle observée en entrée de cellule mais surtout à l'interface avec l'argilite. Néanmoins, l'observation de chukanovite et de magnétite confirme que les expérimentations se sont déroulées en milieu anoxique, comme l'indiquaient déjà les mesures de potentiels redox à l'interface (figure 5.16).

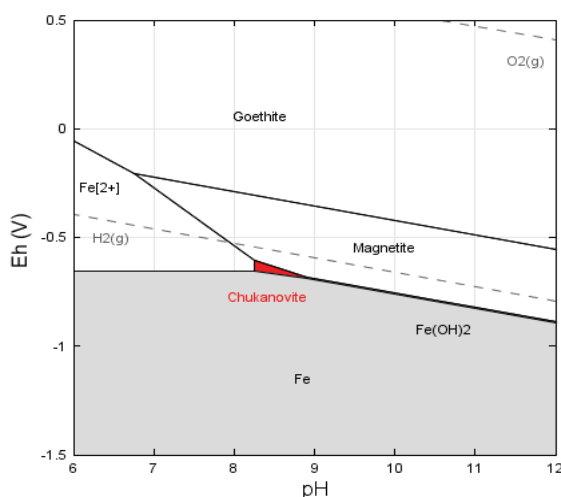
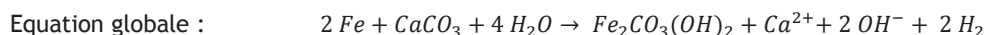
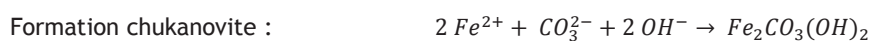


Figure 5.16. Diagramme de Pourbaix du système  $\text{Fe}/\text{CO}_3/\text{H}_2\text{O}$  à 60 °C (concentration totale en fer  $10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> et activité des carbonates  $2.10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>) réalisés avec CHESS. Les droites pointillées définissent les domaines de stabilité de l'eau (Hématite et sidérite exclues).

#### FORMATION DE MAGNETITE ET DE CHUKANOVITE

La localisation de chukanovite est située en entrée de cellule et majoritairement à l'interface avec l'argilite, dans la porosité. Ceci est à mettre en relation avec la source des carbonates présents à la fois sous forme dissoute dans l'eau synthétique et dans l'argilite sous forme de calcite. En effet, une déplétion en calcium (en particulier en calcite) a

été mise en évidence dans l'argilite à l'interface avec le fer pulvérulent. La dissolution de cette phase a fourni des carbonates nécessaires à la formation de chukanovite selon les réactions ci-dessous :



L'association de ces réactions conduit à une augmentation significative du pH. Si la source de carbonate est l'anion  $\text{HCO}_3^-$ , la réaction globale ne produit qu'une seule mole de groupe hydroxyle ( $\text{OH}^-$ ) au lieu de deux avec la calcite.

Ceci est confirmé par un calcul CHESS simple où sont introduits :

- la corrosion cinétique du fer présentée au tableau 5.11 ;
- la calcite ;
- la précipitation de magnétite est non autorisée.

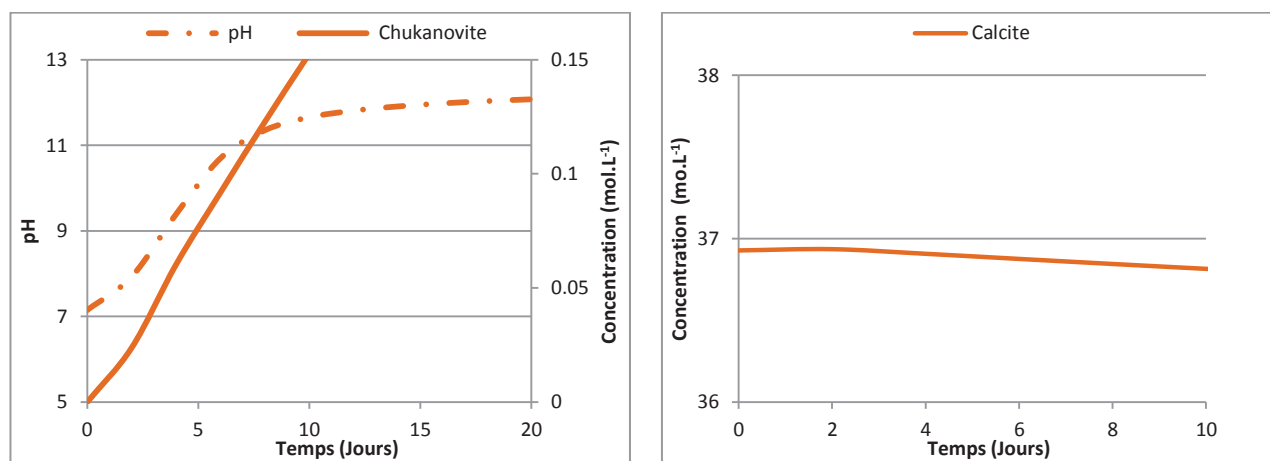


Figure 5.17. Evolution du pH, de la concentration en chukanovite et en calcite au cours du temps.

La formation de chukanovite couplée à la dissolution de la calcite est ainsi mise en évidence avec une augmentation conjointe du pH (figure 5.17). A noter qu'aucune phase néoformée ayant incorporé du calcium provenant de la dissolution de la calcite n'a été observée expérimentalement. Le calcium a pu être chassé par la circulation d'eau et dilué dans le système, ce qui expliquerait qu'aucune zone de néoformation de phases calciques ne soit observée. Le calcium a pu également être échangé dans l'espace interfoliaire des minéraux argileux. Dans ce cas, la faible variation de teneur en calcium suite aux réactions d'échanges n'a sans doute pas été détectée par EDS.

#### PHASES SECONDAIRES DU FER ET PH DE LA SOLUTION

Des calculs ont été réalisés à l'équilibre thermodynamique avec le code CHESS afin d'évaluer l'influence des phases secondaires porteuses de fer telles que la magnétite, la chukanovite, la sidérite et l'hydroxyde de  $\text{Fe}^{(II)}$ , sur le pH du milieu environnant. Le cortège minéralogique est celui de l'argilite saine présenté au tableau 5.10. Le modèle de corrosion du fer est également introduit.

La figure 5.18 présente l'évolution du pH après corrosion du fer en fonction de la phase considérée à l'équilibre, à savoir la magnétite, la chukanovite, l'hydroxyde de  $\text{Fe}^{(II)}$  et la sidérite.

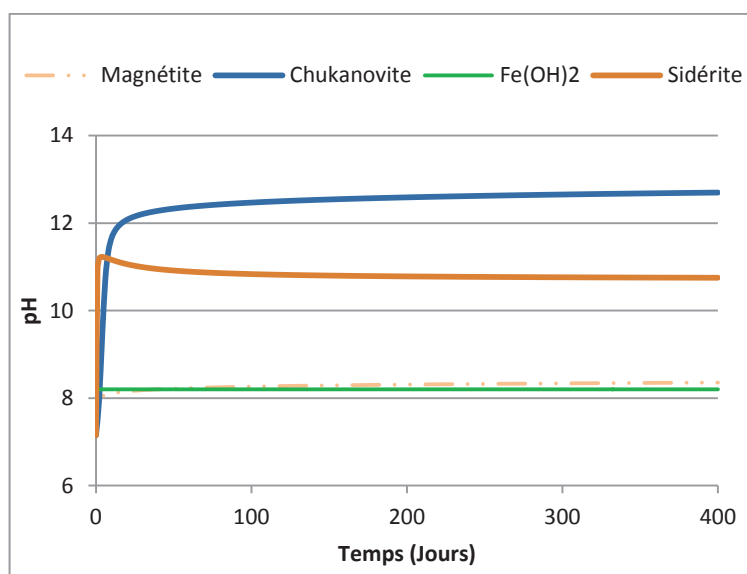


Figure 5.18. Evolution du pH en fonction de la phase secondaire considérée à l'équilibre (magnétite, chukanovite, l'hydroxyde de  $Fe^{(III)}$ , sidérite et en l'absence de précipitation de phases secondaires).

La magnétite et l'hydroxyde de  $Fe^{(III)}$  imposent un pH variant autour de 8,1. La sidérite et la chukanovite imposent un pH respectivement de 10,75 et de 12,7. Lors de la formation de la chukanovite et de la sidérite, les  $OH^-$  formés par la corrosion du fer ne sont pas entièrement consommés, ce qui n'est pas le cas lors de la formation de magnétite ou d'hydroxyde de  $Fe^{(III)}$  (cf. équations ci-dessous). Les  $OH^-$  restant en solution dans le cas de la formation de sidérite et de chukanovite sont donc responsables d'une augmentation de pH.

Formation de magnétite :  $3Fe_{(s)} + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2$

Formation de  $Fe(OH)_2$  :  $Fe_{(s)} + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + 2H_2$

Formation de sidérite :  $Fe_{(s)} + HCO_3^- + H_2O \rightarrow Fe_2CO_3 + H_2 + OH^-$

Formation de chukanovite :  $Fe_{(s)} + HCO_3^- + 3H_2O \rightarrow Fe_2CO_3(OH)_2 + 2H_2 + OH^-$

#### FORMATION DE CHUKANOVITE ET MAGNETITE

La formation de magnétite et chukanovite a été étudiée plus en détails via des calculs CHESS menés en trois étapes successives :

- 1/ phases secondaires du fer à l'équilibre thermodynamique ;
- 2/ phases secondaires du fer à l'équilibre avec prise en compte des sites de complexation de surface de  $Fe^{2+}$  et de protons ;
- 3/ phases secondaires du fer en cinétique avec sites de complexation de surface.

Le cortège minéralogique est celui de l'argilite saine (tableau 5.10, en cinétique) et les phases secondaires, la magnétite, la chukanovite et la sidérite. La précipitation du silicate de fer greenalite n'est pas prise en compte.

#### Phases secondaires du fer à l'équilibre thermodynamique

Dans le cas 1/ où la chukanovite et la magnétite sont autorisées à précipiter, le pH augmente rapidement et se stabilise à 9 après deux jours (figure 5.19).

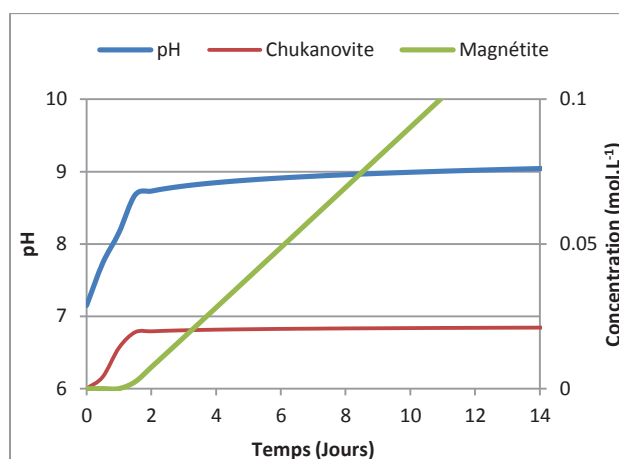


Figure 5.19. Evolution du pH, de la concentration en chukanovite et magnétite au cours du temps (calculs à l'équilibre thermodynamique).

La précipitation de chukanovite débute au premier pas de temps mais est fortement ralentie après 1,5 jours, temps au bout duquel le pH se stabilise et la précipitation de magnétite s'enclenche. Sa concentration est faible et n'évolue que très peu ensuite. La magnétite commence à précipiter lorsque le pH dépasse 8,1 et devient rapidement la phase majoritaire. Ceci est en accord avec le domaine de prédominance de cette phase pour des potentiels variant entre -0,5 et -0,6 mV (cf. figure 5.16). Au regard de ces éléments, il semble donc qu'en début de calcul le pH augmente suite à la réaction de corrosion du fer, la chukanovite précipite car c'est la phase la plus stable. Lorsque le pH est supérieur à 8,6, la magnétite précipite et tamponne efficacement le pH à 9.

#### Phases secondaires du fer à l'équilibre thermodynamique avec prise en compte des sites de complexation ( $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{H}^+$ )

Dans le cas 2/, la prise en compte du modèle de complexation de surface des protons et de  $\text{Fe}^{2+}$  sur les phases argileuses permet de simuler un mécanisme similaire (figure 5.20). La décomplexation de surface des protons engendre une modération temporelle de la perturbation alcaline due à la libération des hydroxyles par la corrosion du fer. Ceci permet alors à la chukanovite de précipiter pendant plus longtemps, la précipitation de magnétite étant décalée dans le temps mais restant majoritaire à moyen terme.

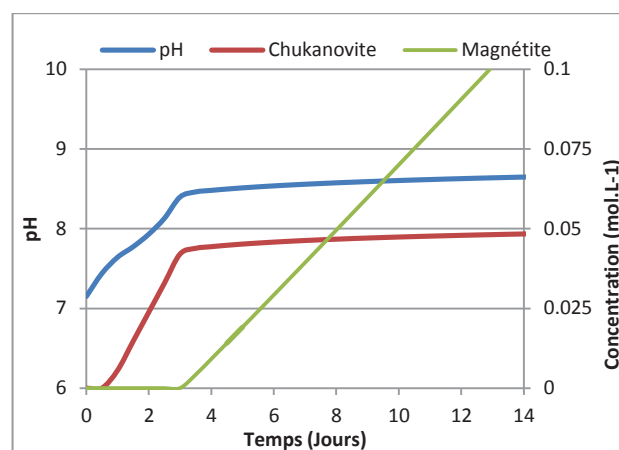


Figure 5.20. Evolution du pH, de la concentration en chukanovite, magnétite au cours du temps, les phases argileuses étant porteuses de sites de sorption (calculs à l'équilibre thermodynamique).

#### Phases secondaires avec contrôle cinétique avec sites de complexation de surface

Enfin, dans le cas 3/, la prise en compte de la cinétique de formation de l'ensemble des phases constituant la minéralogie saine de l'argilite et d'autre part, de celle des phases secondaires du fer, la quantité de chukanovite formée est plus importante. Cette phase est en effet plus favorisée qu'à l'équilibre thermodynamique, provoquant une augmentation de pH à 10,5. La magnétite devient la phase majoritaire après 10 jours (figure 5.21) expliquant que

le pH soit supérieur à 8,64 (précipitation de chukanovite et magnétite à l'équilibre thermodynamique, figure 5.20) et inférieur à 12,5 (précipitation de chukanovite seule, figure 5.18). Il semble donc que la variation de pH soit couplée à la nature et à la cinétique de précipitation des phases secondaires du fer.

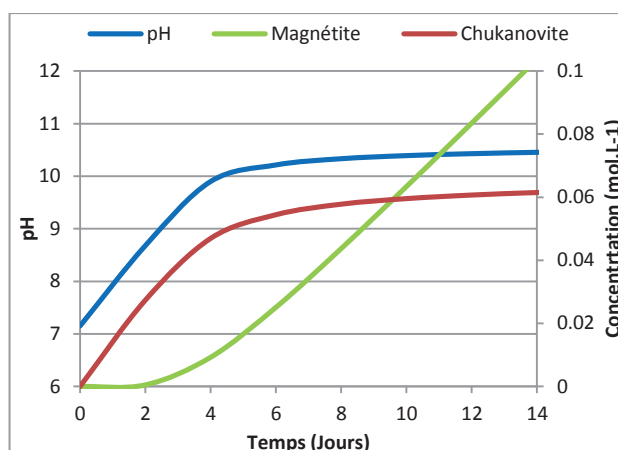


Figure 5.21. Evolution du pH, de la concentration en chukanovite et magnétite au cours du temps, les phases argileuses étant porteuses de sites de sorption (calculs sous contrôle cinétique).

Par ailleurs, la sidérite non observée au cours des caractérisations des phases solides, mais souvent identifiée dans les études portant sur la corrosion en milieu carbonaté et réducteur, apparaît dès le premier pas de temps, pour se dissoudre ensuite au profit de la chukanovite et de la magnétite (figure 5.22). Le pH est alors de 9 (pH observé en présence de sidérite seule, figure 5.21) puis de 10,5 (pH observé en présence de magnétite et chukanovite, figure 5.18). Il semble donc que ce soit le pH et la concentration en carbonates qui contrôlent la formation compétitive de ces deux phases. Ce point particulier est discuté au paragraphe 5.4.2.2.

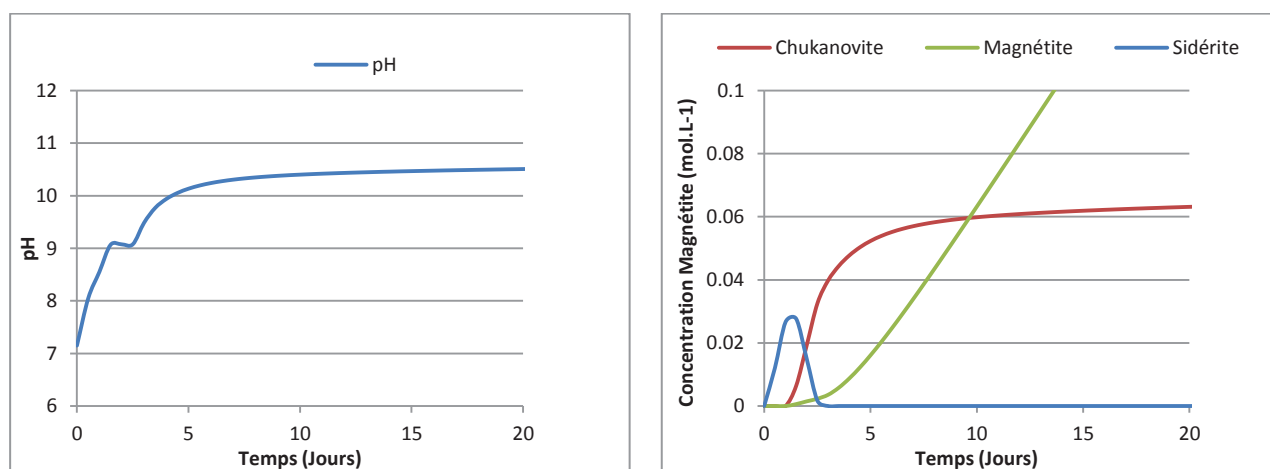


Figure 5.22. Evolution du pH, de la concentration en chukanovite, magnétite, et sidérite au cours du temps, les phases argileuses étant porteuses de sites de sorption (calculs en cinétiques).

Dans les simulations, la magnétite est la phase majoritairement formée, le pH favorisant sa formation ( $\text{pH} > 8,1$ ) et impactant de fait la formation de chukanovite qui ne se forme qu'en très petite quantité. L'apport constant de carbonates par la circulation d'eau synthétique devra alors être pris en compte dans la formation de chukanovite conditionnée par la présence de carbonates, en réalisant des calculs couplés chimie/transport. L'importance des sites de complexation de surface dans la régulation de la perturbation alcaline générée par la corrosion du fer a été mise en évidence, ainsi que son importance dans la formation de chukanovite et de magnétite. Enfin, la sidérite apparaît comme un possible intermédiaire réactionnel lors de la formation de chukanovite.

#### 5.4.2.2 Formation de carbonates de fer à l'interface fer massif/argilite

A l'interface fer massif/argilite sans bactéries, deux carbonates de fer ont été identifiés : la sidérite et la chukanovite. Leurs domaines de stabilité sont présentés à la figure 5.23. On notera également la présence d'un liseré de sidérite dont une partie du fer est substitué par du calcium parallèlement à l'interface dans la zone de PC. Cette phase est également identifiée dans la zone d'argilite perturbée. Le domaine de stabilité de la chukanovite est plus restreint que celui de la sidérite mais sa constante d'équilibre a été calculée par l'approximation d'une solution solide. Ce calcul introduit forcément une incertitude dans le domaine de prédominance de cette phase.

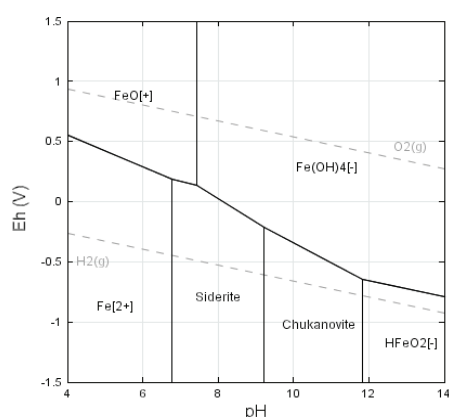


Figure 5.23. Diagramme de Pourbaix du système  $\text{Fe}/\text{CO}_3/\text{H}_2\text{O}$  à  $60^\circ\text{C}$ , réalisé avec CHESS et la base de données Thermoddem (Hématite exclue)

La formation de chukanovite et de sidérite provient également de la dissolution de la calcite, carbonate majoritaire de l'argilite. A cette interface, il n'est pas mis en évidence de zone appauvrie en calcium ou encore l'absence de calcite. Par contre, la néoformation de phase ayant incorporée du calcium, comme la sidérite Ca-substituée confirme ce mécanisme.

La chukanovite est située près de l'interface avec le métal tandis que la sidérite est localisée au niveau de l'interface avec l'argilite. La sidérite a en effet besoin de plus de carbonates que la chukanovite (normé à un fer) ce qui explique que la sidérite soit située au plus près de la source de carbonates, la calcite qui se dissout (figure 5.24).

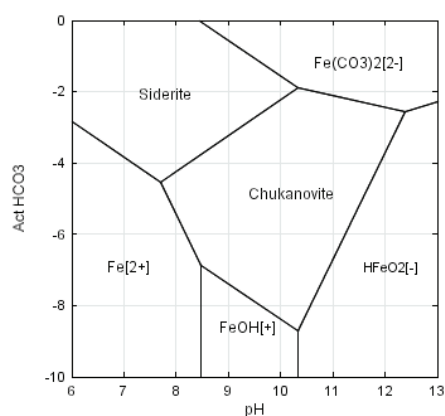


Figure 5.24. Diagramme activité/pH à 60 °C, réalisé avec CHESS et la base de données Thermoddem pour une activité en fer de  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  (Hématite exclue).

La formation de carbonates de fer a été étudiée comme précédemment, par des calculs CHESS à l'équilibre thermodynamique et sous contrôle cinétique. Sont introduit :

- le modèle d'argilite (tableau 5.10) sous contrôle cinétique ;
- le modèle cinétique de corrosion du fer dont les paramètres sont donnés au (tableau 5.11) ;
- la précipitation de sidérite et de chukanovite et non de magnétite.

A l'équilibre thermodynamique, le pH est tamponné à 8,7, la sidérite se forme dès les premiers pas de temps. La formation de chukanovite a lieu au détriment de la sidérite qui dissous. Ceci est en accord avec le diagramme de Pourbaix (figure 5.24), lorsque le pH augmente la chukanovite devient alors la phase prédominante.

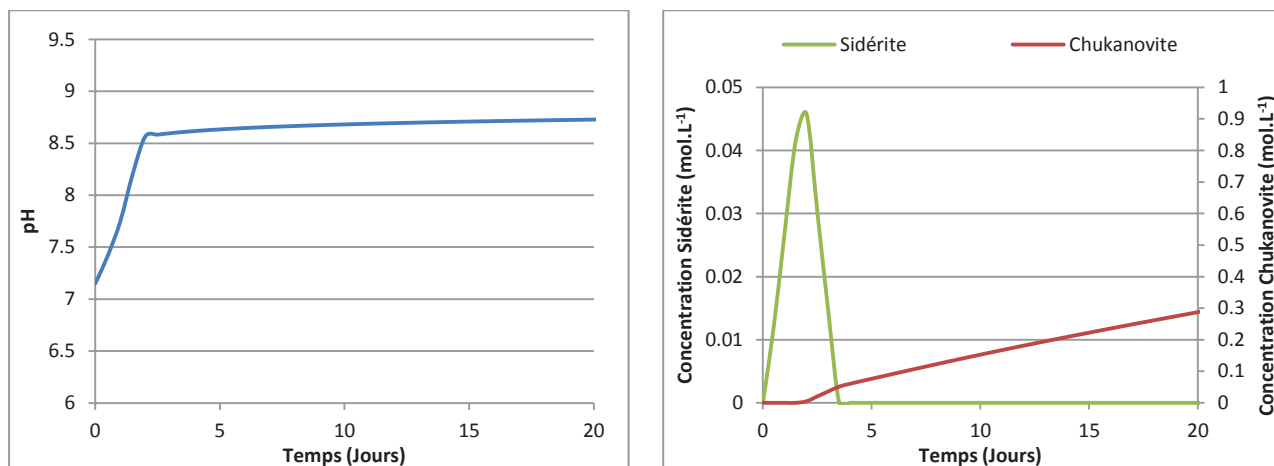


Figure 5.25. Evolution du pH, de la concentration en chukanovite et sidérite au cours du temps, les phases argileuses n'étant pas porteuses de sites de sorption (calculs à l'équilibre).

Sous contrôle cinétique, la sidérite apparaît toujours comme intermédiaire réactionnel, le pH est tamponné à 12,2 et favorise la formation de chukanovite.



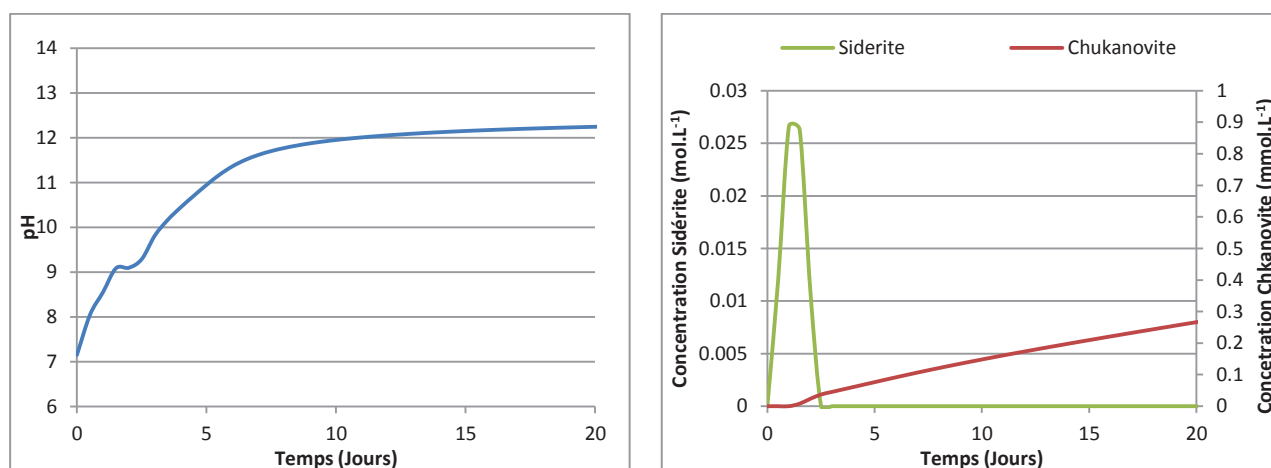


Figure 5.26. Evolution du pH, de la concentration en chukanovite, sidérite au cours du temps, les phases argileuses n'étant pas porteuses de sites de sorption (calculs en cinétiques).

A l'interface fer massif/argilite sans bactéries, la formation de phases carbonatées est mise en évidence, la chukanovite en couche interne et la sidérite. Il semble que le pH et l'activité en carbonates contrôle leur formation, la chukanovite se formant préférentiellement à des pH plus élevés et une activité en carbonates plus faible. Les carbonates provenant de la calcite de l'argilite, il apparait donc logique que la sidérite se forme à l'interface avec l'argilite tandis que la chukanovite se forme en couche interne, plus éloignée de la source de carbonates. Il est également possible que le pH soit plus élevé au niveau du barreau, les processus de complexation de surface au niveau des feuillets argileux pouvant être responsables d'une régulation de la perturbation alcaline. Cette seconde hypothèse sera discutée ci-dessous.

## 5.5 MODELISATION DES PROCESSUS CHIMIQUES MIS EN JEU A L'INTERFACE FER PULVERULENT/ARGILITE

L'objectif des travaux présentés dans ce paragraphe est de :

- Reproduire la chimie des percolats expérimentaux mesurés en sortie de cellule, en vue de valider les choix du modèle (échange cationique, sorption de fer) ;
- Reproduire la minéralogie observée à l'interface fer pulvérulent/argilite et de comprendre les mécanismes de la formation des phases secondaires du fer ;

### 5.5.1 DEMARCHE ET PARAMETRES DU MODELE

#### PARAMETRES GEOMETRIQUES ET CONDITIONS AUX LIMITES

L'interface fer/argilite a été simulée en une dimension sans prendre en compte la fissure principale à l'aide de la version 3.7 du logiciel HYTEC. Le maillage complet est donné à la figure 5.27 et les principaux paramètres géométriques du modèle sont les suivants :

- La taille de mailles est constante sur l'ensemble du maillage et égale à 100  $\mu\text{m}$  ;
- Deux zones et unités chimiques principales, la zone de fer pulvérulent et celle de l'argilite de Tournemire.

Les conditions aux limites et d'injection suivantes ont été pris en compte :

- En entrée ( $x = 0$  cm) une charge imposée égale à 150 m de colonne d'eau (15 bars) ;
- En sortie ( $x = 4$  cm) une charge imposée égale à la pression atmosphérique, 10 mètres de colonne d'eau (1 bar) ;
- L'injection de l'eau synthétique en entrée de cellule ( $x = 0$  cm) à température 60 °C à un  $1 \text{ mL.j}^{-1}$  (débit contrôlé par la perméabilité de l'argilite).

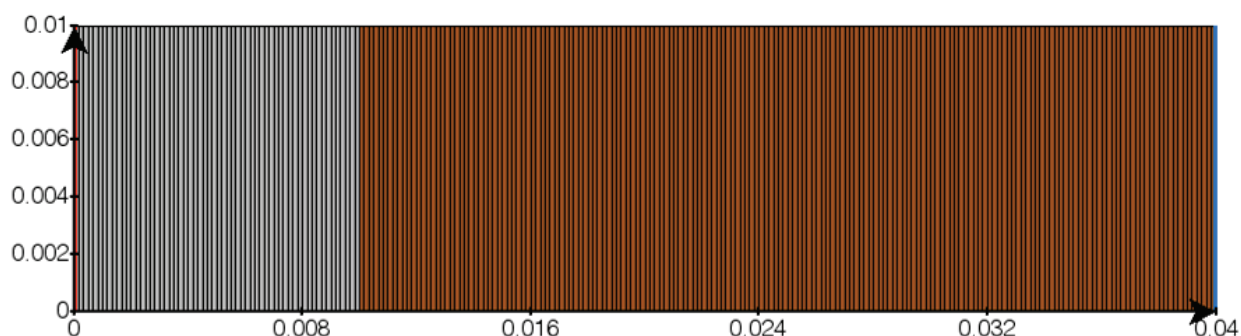
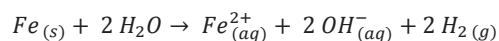


Figure 5.27. Maillage 1D de simulation des processus chimiques à l'interface fer pulvérulent/argilite, en gris la zone et l'unité chimique du fer et en marron la zone et unité chimique de l'argilite. L'interface est située à  $x = 1$  cm. Les conditions aux limites sont situées en  $x = 0$  (ligne rose) et  $x = 4$  cm (ligne bleue)

#### PARAMETRES HYDRODYNAMIQUES ET CHIMIQUES DE LA ZONE FER

La poudre de fer a été considérée comme un matériau homogène et poreux, soumis à un processus de corrosion à une vitesse constante de  $10^{-10} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  ( $0,1 \mu\text{m.an}^{-1}$ ), les phénomènes de passivation n'étant pas pris en compte par HYTEC. Dans ce type de modélisation, ce choix est fait par la plupart des auteurs (BILDSTEIN ET AL., 2006; DE COMBARIEU ET AL., 2007; MARTY ET AL., 2010).

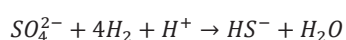


Les paramètres physiques et chimiques pris en compte dans les simulations pour la zone de fer pulvérulent sont donnés dans le tableau 5.11.

Tableau 5.12. Paramètres physiques et chimiques de la zone fer pulvérulent pris en compte dans les modélisations des processus chimiques à l'interface fer pulvérulent/argilite

Paramètre	Valeur	Remarque
Masse volumique	$7884 \text{ kg.m}^{-3}$	
Masse de fer	$7,6 \text{ kg.L}^{-1}$	
Surface spécifique	$0,5 \text{ m.g}^{-1}$	
Vitesse de corrosion	$1 \cdot 10^{-10} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$	Valeur déduite des expérimentations
Porosité	0,48	Empilement aléatoire de bille sphérique
$D_{\text{eff}}$	$2,4 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$	A une température de 60 °C
Perméabilité	$2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$	Faible pour des raisons de stabilité numérique mais supérieure à celle de l'argilite car il est supposée que ce n'est pas cette zone qui contraint le transport dans la cellule mais bien l'argilite

L'activité bactérienne BSR a été prise en compte à l'interface dans la dernière maille de la zone fer (figure 5.27) dans les calculs simulant la cellule de percolation biotique avec l'hydrogène comme substrat dans les calculs de référence.



#### PARAMETRES HYDRODYNAMIQUES ET CHIMIQUES DE LA ZONE ARGILITE

L'argilite est également considérée comme homogène et poreuse, les paramètres physiques pour la zone argilite de Tournemire pris en compte dans les simulations sont donnés dans le tableau 5.13.

Tableau 5.13. Paramètres physiques de l'argilite de Tournemire pris en compte dans les modélisations des processus chimiques à l'interface fer pulvérulent/argilite

Paramètre	Valeur	Remarque
Masse volumique	2750 kg.m <sup>-3</sup>	
Porosité	0,095	
D <sub>eff</sub>	2,5 10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	A une température de 60 °C
Perméabilité	2 10 <sup>-13</sup> m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	Calculé via la loi de Darcy et une charge de 150 m de colonne d'eau afin d'obtenir un débit de 1 ml.j <sup>-1</sup>

Une minéralogie simplifiée de l'argilite de Tournemire basé sur la minéralogie utilisée par DE WINDT ET AL. (2008), donnée dans le tableau 5.10 a été introduite dans le modèle. Cette minéralogie est composée de deux phases argileuses (la kaolinite et la montmorillonite, l'illite n'ayant pas été prise en compte par simplicité) et de minéraux accessoires (calcite, quartz et pyrite). Il convient de noter que la minéralogie de l'argilite considérée ici pour les modélisations des interactions aux interfaces n'est donc pas identique à celle du modèle utilisé pour construire la composition de l'eau synthétique, eau d'injection détaillée au paragraphe 5.1, le but étant ici d'avoir un modèle réactif permettant la dissolution des phases argileuses.

Tableau 5.14. Minéralogie de l'argilite de Tournemire prise en compte dans les simulations (porosité de 0,095)

Phase	Teneur (kg.L <sup>-1</sup> )
Calcite	3,78
Illite	7,4
Kaolinite	1,5
Montmorillonite	1,75
Quartz	6,1
Pyrite	0,4
Echangeur	26

Les modèles d'échange cationique et de sorption (fer et protons) sur les phases argileuses sont également pris en compte. La composition initiale de l'échangeur en équilibre avec l'eau synthétique est donnée au tableau 5.15. La composition de l'eau synthétique injectée en entrée de cellule est donnée au tableau 5.6. Pour rappel, l'échangeur est supporté par deux phases, l'illite et la smectite, respectivement porteuses d'un site et de trois sites de sorption. L'illite et la smectite sont introduites dans le modèle sous forme de minéraux fictifs sans dissolution mais respectant la CEC et les propriétés d'échange de l'argilite. La population cationique est légèrement différente de celle des calculs réalisés indépendamment pour estimer la composition chimique de l'eau interstitielle.

Tableau 5.15. Composition initiale de l'échangeur

Cation	Concentration (eq/L)	Proportion (%)
Ca <sup>2+</sup>	1,20	44,1
Mg <sup>2+</sup>	0,54	19,9
Sr <sup>2+</sup>	0,03	1,1
K <sup>+</sup>	0,44	16,2
Na <sup>+</sup>	0,51	18,8

### 5.5.1 CHIMIE DE L'EAU

Tout d'abord, l'évolution du pH ainsi que celle des concentrations en cations et anions majeurs en sortie de chacune des deux cellules a été simulée afin de les comparer aux résultats expérimentaux (pour complément, cf. Chapitre 4). L'évolution simulée des éléments et du pH correspond à la chimie de la dernière maille de l'argilite (figure 5.28).

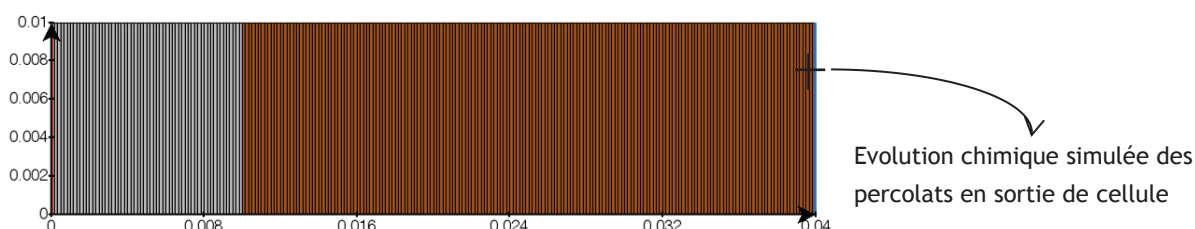


Figure 5.28. Localisation de l'échantillonnage permettant d'avoir accès à l'évolution simulée des percolats chimiques de la cellule de percolation

La figure 5.29 présente l'évolution chimique des percolats, expérimentale et simulée, en sortie de la cellule **abiotique**, à savoir le pH, le chlore, les sulfates, le sodium, le potassium, le calcium, le magnésium, le strontium et le fer.

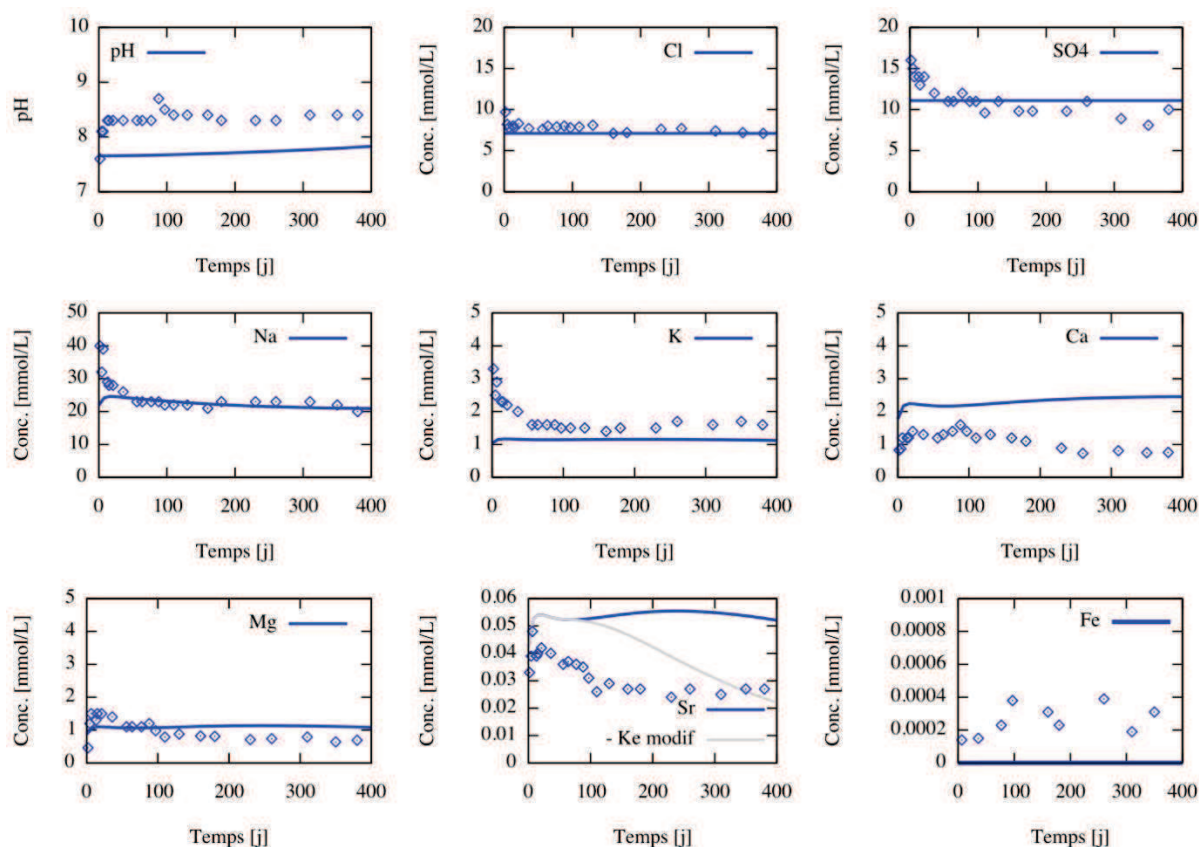


Figure 5.29. Evolution au cours du temps de la chimie des percolats en sortie de la cellule abiotique sans bactéries (les points représentent l'évolution chimique expérimentale et le trait plein l'évolution chimique simulée de chaque élément)

De la même façon, la figure 5.30 présente l'évolution chimique expérimentale et simulée des percolats, en sortie de la cellule **biotique**, avec bactéries.

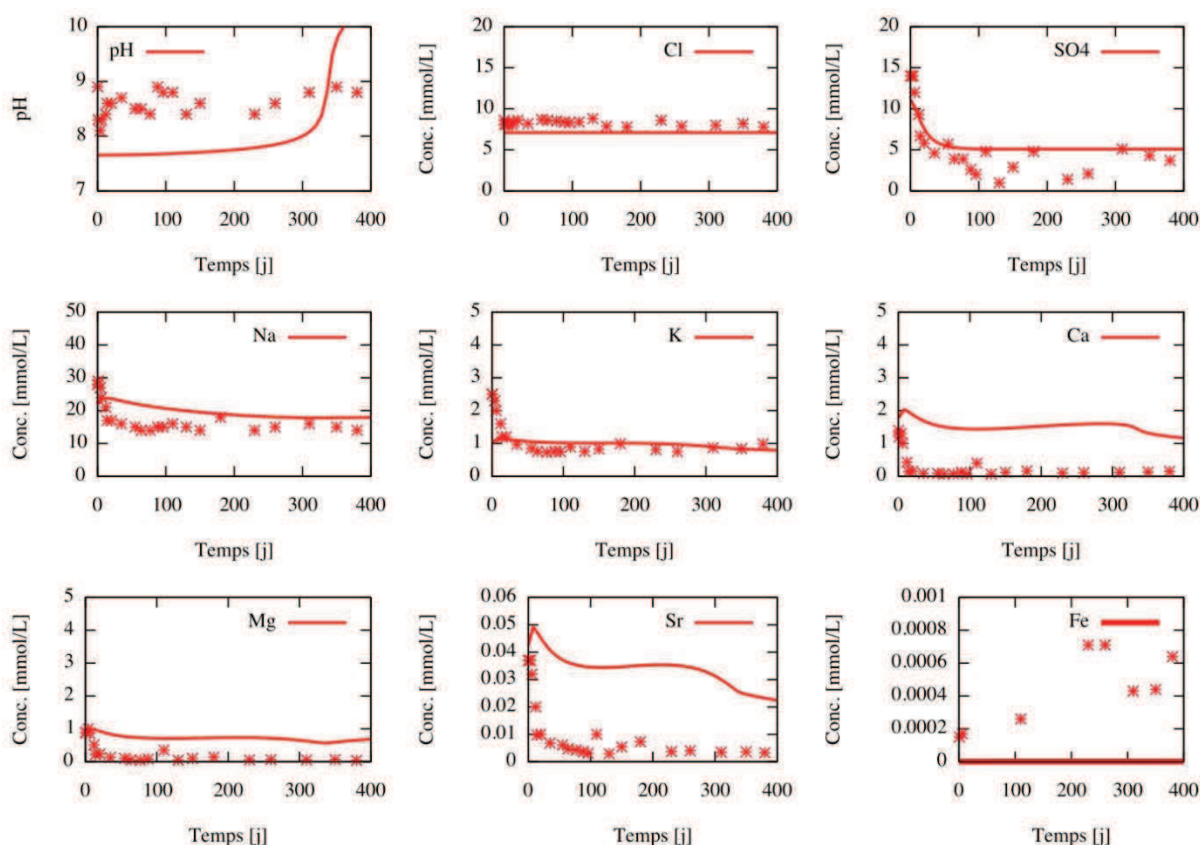
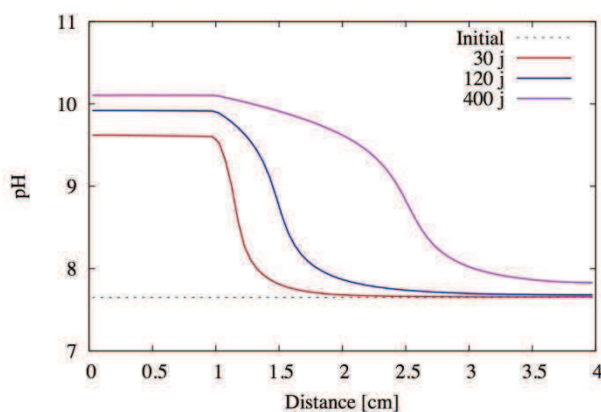


Figure 5.30. Evolution au cours du temps de la chimie des percolats en sortie de la cellule biotique avec bactéries (les points représentent l'évolution chimique expérimentale et le trait plein l'évolution chimique simulée de chaque élément)

Dans la cellule biotique, la consommation des **sulfates** par les BSR est activée dans la dernière maille de la zone fer pulvérulent. La cinétique de cette réaction de  $10^{-7}$  molal. $s^{-1}$  ( $8,5 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{j}^{-1}$ ) a été réglée de façon à reproduire au mieux la baisse de sulfates via la voix métabolique des BSR observée expérimentalement. Il convient de noter que la vitesse de consommation des sulfates déduite expérimentalement est de  $2,1 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{j}^{-1}$  (cf. Chapitre 4). Bien que légèrement supérieure à la vitesse déduite des expérimentations, la vitesse ajustée par simulation est du même ordre de grandeur et tient probablement mieux compte du renouvellement en continu des sulfates. Dans la cellule abiotique, aucune réaction de consommation des sulfates n'est introduite. Leur évolution est conforme dans les deux cas au suivi expérimental.

Dans la cellule abiotique, le **pH**, légèrement sous-estimé dans le modèle, augmente légèrement en fin d'essai. Dans la cellule biotique, le pH est légèrement sous-estimé par le modèle pendant les 300 premiers jours tandis qu'une augmentation brutale est observée à 340 jours (pH supérieur à 10). La figure 5.31 présente l'évolution de la perturbation alcaline au cours du temps dans l'ensemble du système.

Cellule abiotique



Cellule biotique

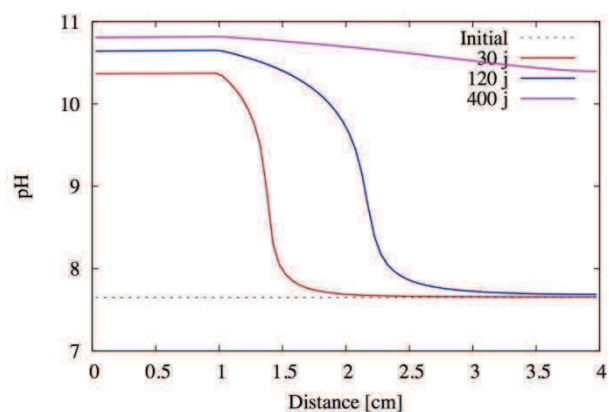


Figure 5.31. Propagation progressive d'une perturbation alcaline modérée au sein de l'argilite, perturbation ralentie ou tamponnée par les protons de complexation de surface des phases argileuses.

Dans la zone fer, le pH est plus élevé dans la cellule biotique (10,4) que dans la cellule abiotique (9,6) suite à la réduction des sulfates en sulfures par les BSR malgré la prise en compte des processus de complexation de surface, l'augmentation rapide de pH à l'interface ayant déjà été noté par différents auteurs (BILDSTEIN ET AL., 2006; MARTY ET AL., 2010; SAVAGE ET AL., 2010). Cette perturbation est tamponnée par le processus de complexation des protons sur les phases argileuses qui la ralentit. Ce processus tampon des protons échangeables a déjà été mis en évidence sur la chimie de l'eau de bentonite (WERSIN, 2003). Cependant, bien que cette perturbation soit tamponnée par les processus de complexation de surface, celle-ci se propage au sein de l'argilite, ce qui est confirmé par la légère augmentation de pH après 400 jours d'expérimentation dans la cellule abiotique tandis que le pH augmente aux environs de 10,5 dans la cellule biotique. L'évolution du pH présentée à la figure 5.29 et à la figure 5.30 est celle en sortie de système (à 3 cm de l'interface) : un effet retard de la propagation alcaline est mis en évidence au sein de l'argilite, depuis l'interface jusqu'en sortie, expliquant l'augmentation brutale de pH, surtout dans la cellule biotique après 300 jours. Par ailleurs, le potentiel redox chute rapidement de -200 mV vers une gamme de valeurs variant de -550 mV à -750 mV en fonction du pH, le potentiel dépendant des teneurs en  $\text{Fe}^{(II)}$  et  $\text{H}_2$ .

Dans chaque cellule, l'évolution expérimentale des chlorures est bien reproduite par le modèle et confirme que cet élément est non réactif dans le système.

Dans la cellule abiotique, pour le sodium, le potassium, le magnésium et le fer, l'évolution de leur concentration est correctement simulée tandis que la concentration en calcium est légèrement surestimée par le modèle. Ce sont tous les cinq des cations échangeables, la bonne reproduction de l'évolution de leur concentration valide le modèle d'échangeur (trois sites pour la smectite et un seul site pour l'illite). En fin d'essai, la concentration en sortie pour ces éléments tend vers la composition chimique de l'eau synthétique. Pour le fer, le modèle prévoit qu'il soit entièrement retenu dans le système (précipitation de phases contenant du fer, échange ou sorption) alors qu'une très faible concentration est mesurée en sortie, de l'ordre de  $0,0001 \text{ mmol.L}^{-1}$ . Concernant le strontium, celui-ci n'est pas un élément composant l'eau synthétique et aucune phase porteuse de strontium dans le cortège minéralogique de l'argilite saine n'est présente. Il est donc simplement porté par l'échangeur dont il se désorbe tout au long du calcul. L'évolution de sa concentration est cependant mal reproduite par le modèle. La courbe gris intitulée « Sr-Ke » représentant l'évolution du strontium après modification de la constante de réaction d'échange du strontium/sodium du site 1 de l'échangeur ( $\log K = 0,1$  au lieu de 1,4 initialement) reproduit mieux son évolution et met en évidence l'importance des connaissances des constantes d'équilibre.

En revanche, dans le cas de la cellule avec bactéries, le modèle n'explique pas la chute de calcium, magnésium et strontium observée expérimentalement dès les premiers jours de l'essai. Contrairement aux modélisations CHESS, l'augmentation locale de pH (et de calcite comme discuté ci-après) n'induit pas de baisse des teneurs des éléments alcalino-terreux (pouvant former des solutions solides de carbonates secondaires), le pH étant trop élevé. La simulation des autres paramètres chimiques est correcte, le profil en sulfates ayant été calés via la constante cinétique de la réaction des BSR.



Enfin, il convient de noter que sans prise en compte des réactions d'échange et de complexation de surface, la chimie des percolats en sortie n'est pas reproduite correctement et démontre que ces processus doivent être pris en compte. Ceci a déjà été mis en évidence par (PEÑA ET AL., 2008; SAMPER ET AL., 2008; LU ET AL., 2011). L'écart le plus important est l'augmentation de pH constatée à environ 10, dans le calcul sans sites de complexation dès les premiers jours de suivi, pour la cellule abiotique (figure 5.15).

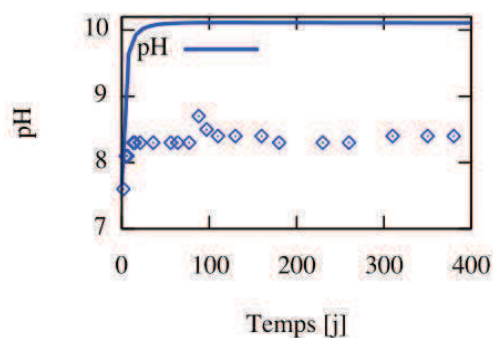


Figure 5.32. Evolution du pH des percolats sans complexation de surface

De même, la chimie des percolats en sortie n'est également pas correctement reproduite sans injection continue en entrée de l'eau synthétique. Ceci met en évidence l'importance de la circulation advective et de l'injection car elles impactent significativement la chimie des percolats. Des courbes supplémentaires concernant ces deux points sont disponibles en annexe.

Enfin, la figure 5.33 représente l'évolution de l'hydrogène produit par la corrosion du fer, des sulfures totaux, des carbonates totaux et de la silice dans chaque cellule en fonction du temps, ces éléments n'ont cependant pas été suivis au cours du temps dans les expérimentations.

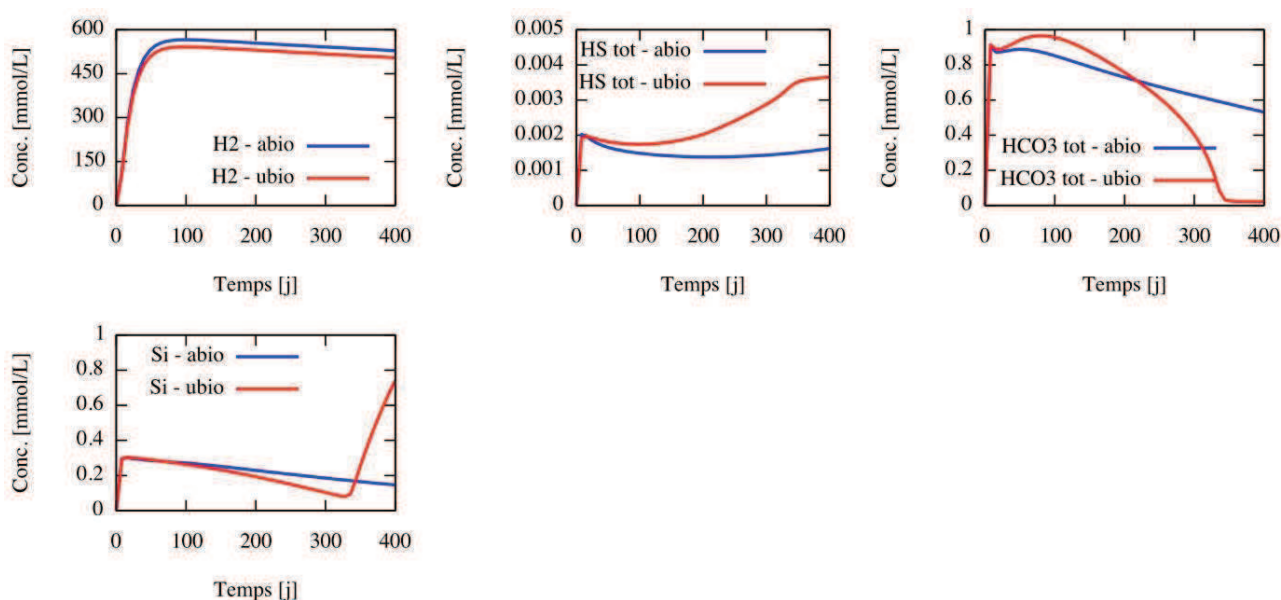


Figure 5.33. Evolution de l'hydrogène produit par la corrosion du fer, des sulfures totaux, des carbonates totaux et de la silice dans chaque cellule en fonction du temps.

La production d'hydrogène est similaire dans chaque cellule et varie autour de  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , la faible différence observée entre les cellules étant due à sa consommation par les bactéries dans la cellule biotique. Une telle quantité d'hydrogène dans le système correspond une pression partielle de 10 atm ce qui est en accord avec les quantités de poudre de fer et sa surface réactive d'autant plus que la vitesse de corrosion est maintenue constante au cours du



temps. L'hydrogène est donc toujours présent dans le système et n'est pas limitant pour la croissance bactérienne dans la cellule biotique.

Les concentrations en sulfures attendues sont très faibles ce qui est en accord avec le fait qu'aucune odeur caractéristique des sulfures n'ait été identifiée pendant les expérimentations. Les sulfures en sortie sont toutefois plus faibles en dans la cellule biotique, la mackinawite consommant des sulfure lors de sa précipitation étant autorisée à se former.

La quantité de carbonates n'est pas modifiée au cours du temps, la valeur en entrée a cependant été légèrement abaissée afin d'éviter la formation de chukanovite en grande quantité au sein de la poudre de fer, phénomène qui n'a pas été observé expérimentalement. La valeur modifiée reste cependant en accord avec la valeur des concentrations en carbonates retrouvées dans ce type de milieu. Dans la cellule biotique, la forte diminution de carbonate est due à la hausse de pH déjà mentionnée ci-dessus, qui induit une précipitation de calcite et consomme ainsi beaucoup de carbonates.

Enfin, la concentration en silice est faible quel que soit la cellule. Une forte augmentation de sa concentration est à nouveau observée dans la cellule biotique en lien avec la hausse de pH observée.

L'ensemble de l'évolution chimique des percolats en sortie de la cellule abiotique est bien reproduit par le modèle lorsque l'injection d'eau synthétique, les réactions d'échange cationique et la sorption sont prises en compte. Toutefois, la reproduction du pH reste à améliorer. L'importance de l'échange cationique est alors mise en évidence surtout pour un calcul de l'ordre de l'année, les échanges cationiques étant très rapides face à une perturbation de la solution en équilibre. L'ensemble des données du modèle de TREMOSA ET AL. (2011) permettent de bien représenter l'évolution chimique de percolats sauf pour le strontium. La chute des concentrations des éléments alcalino-terreux de la cellule abiotique n'a pu être simulée correctement.

### 5.5.2 EVOLUTION DE LA MINERALOGIE AU SEIN DE LA ZONE FER

La figure 5.34 présente l'évolution de la minéralogie de la zone de fer pulvérulent de la **cellule abiotique** après 400 jours d'expérimentation (corrosion du fer, formation de produits secondaires). La corrosion du fer pulvérulent est homogène sur toute la zone et 15 % de la masse initiale est corrodée après 400 jours d'expérimentation (NB : la cinétique de la réaction de corrosion est constante pendant toute la durée du calcul).

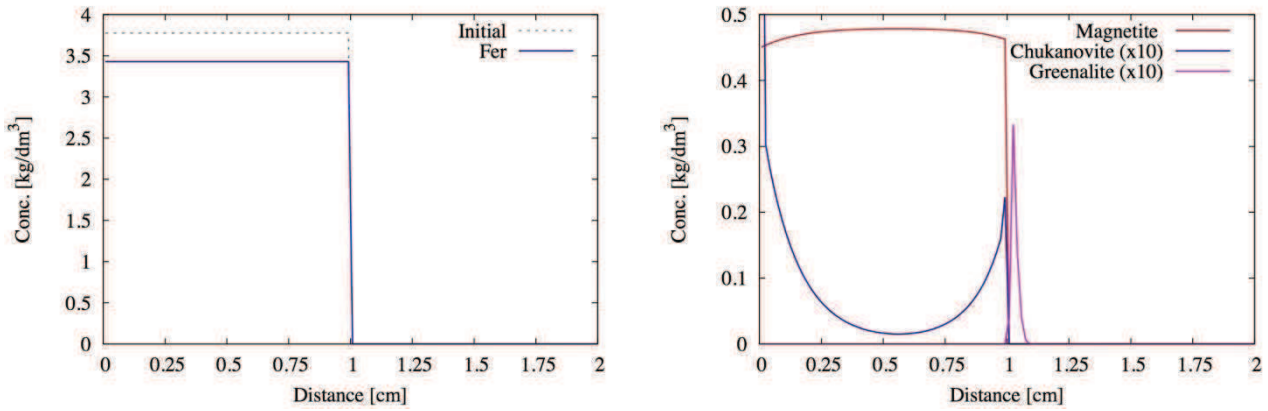


Figure 5.34. Corrosion de la poudre de fer et précipitation des produits de corrosion en fin d'expérience en conditions abiotiques (400 jours)

Concernant les produits secondaires formés, la **magnétite** apparaît comme le produit de corrosion principalement formé. La chukanovite est formée à l'entrée de la zone fer pulvérulent et à l'interface avec l'argilite. Parallèlement, une diminution de la concentration en magnétite est observée en entrée et à l'interface. Ceci est comparable aux observations expérimentales de manière semi-quantitative. A nouveau, la formation de **chukanovite** est corrélée à la présence de carbonates apportés d'une part, par l'eau synthétique et d'autre part, par l'argilite à l'interface suite à la dissolution de la calcite. La chukanovite reste tout de même minoritaire par rapport à la magnétite à l'interface (figure 5.35), sa concentration est probablement sous-estimée par rapport à la réalité expérimentale.

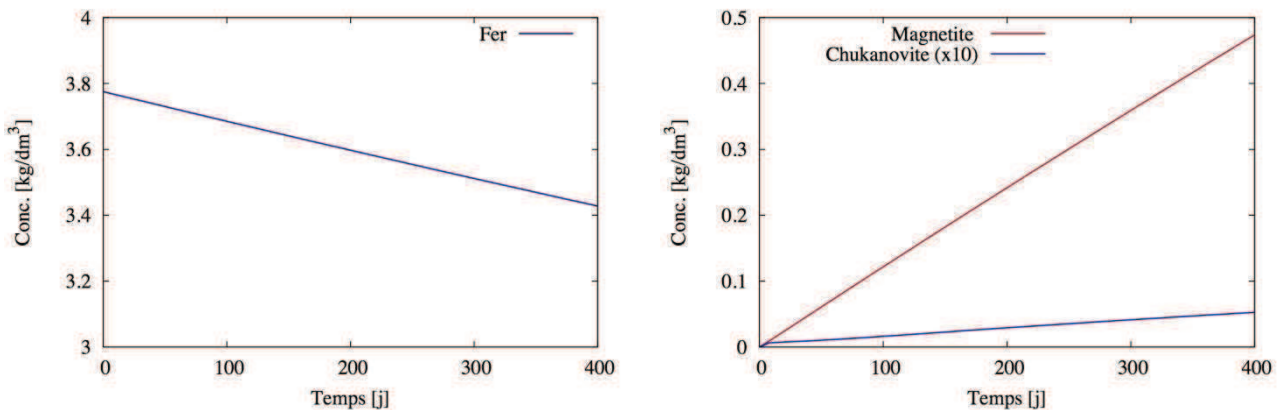


Figure 5.35. Evolution dans le temps de la corrosion du fer et de la précipitation des produits de corrosion dans la poudre de fer à proximité de l'interface avec l'argilite, dans la zone fer

Il convient également de noter que les deux phases se forment en même temps et non l'une après l'autre. La sidérite est autorisée à précipiter mais n'apparaît pas au cours de la simulation, sa constante cinétique de précipitation étant identique à celle de la chukanovite. Pourtant, elle a été mise en évidence comme intermédiaire réactionnel dans les calculs CHESS (paragraphe 5.4) et, au regard du diagramme de Pourbaix (figure 5.36), la sidérite est stable pour des pH variant entre 6,8 et 9,2 tandis que la chukanovite l'est entre 9,2 et 11,9. Le pH à l'interface devenant rapidement proche de 9,5 à 10 (figure 5.31), c'est la chukanovite qui se forme préférentiellement.

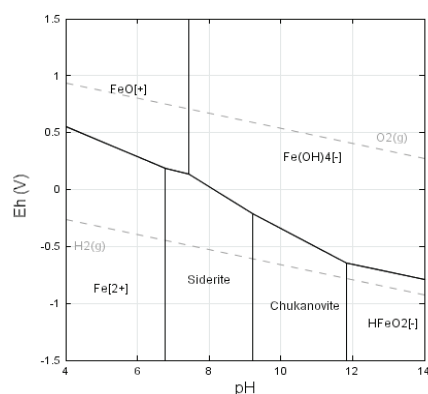


Figure 5.36. Diagramme de Pourbaix du système Fe/C/H<sub>2</sub>O à 60 °C, réalisé avec CHESS et la base de données Thermoddem (les minéraux contenant du fer sont exclus)

Il semble alors que la chukanovite soit plus favorisée pour de faibles teneurs carbonates car elle en consomme moins que la sidérite lors de sa formation (figure 5.24), ce phénomène ayant déjà été suggéré par différents auteurs (SAHEB, 2009).

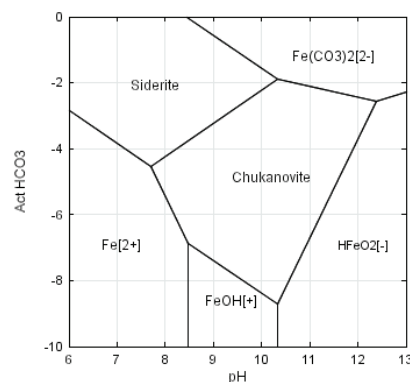


Figure 5.37. Diagramme activité/pH à 60 °C, réalisé avec CHESS et la base de données Thermoddem pour une activité en fer de  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  (Hématite exclue).

Les **silicates de fer**, phases non observées à l'interface fer pulvérulent/argilite mais identifiées lors de l'étude des interactions fer/argilite dans la littérature, sont toutefois autorisées à se former afin d'évaluer leur impact sur la minéralogie à l'interface. Ainsi, la greenalite se forme à l'interface dans la zone argilite en faible quantité. La proportion de greenalite formée par rapport à celle des autres produits de corrosion tel que la magnétite par exemple dépend de la concentration en silice (figure 5.38, diagramme A et B). A concentration de fer égale, lorsque la concentration en Si augmente le domaine de stabilité de la greenalite augmente au profit de celui de la magnétite en accord avec les travaux de DE COMBARIEU ET AL. (2007). Par ailleurs, les phases argileuses (illite ou montmorillonite) sont stables pour des pH inférieurs à 9 tandis que la greenalite est la phase prédominante pour des pH supérieurs à 9, en conditions oxydantes et réductrices (figure 5.38, diagramme C et D). Enfin, l'illite apparaît comme plus stable que la montmorillonite.

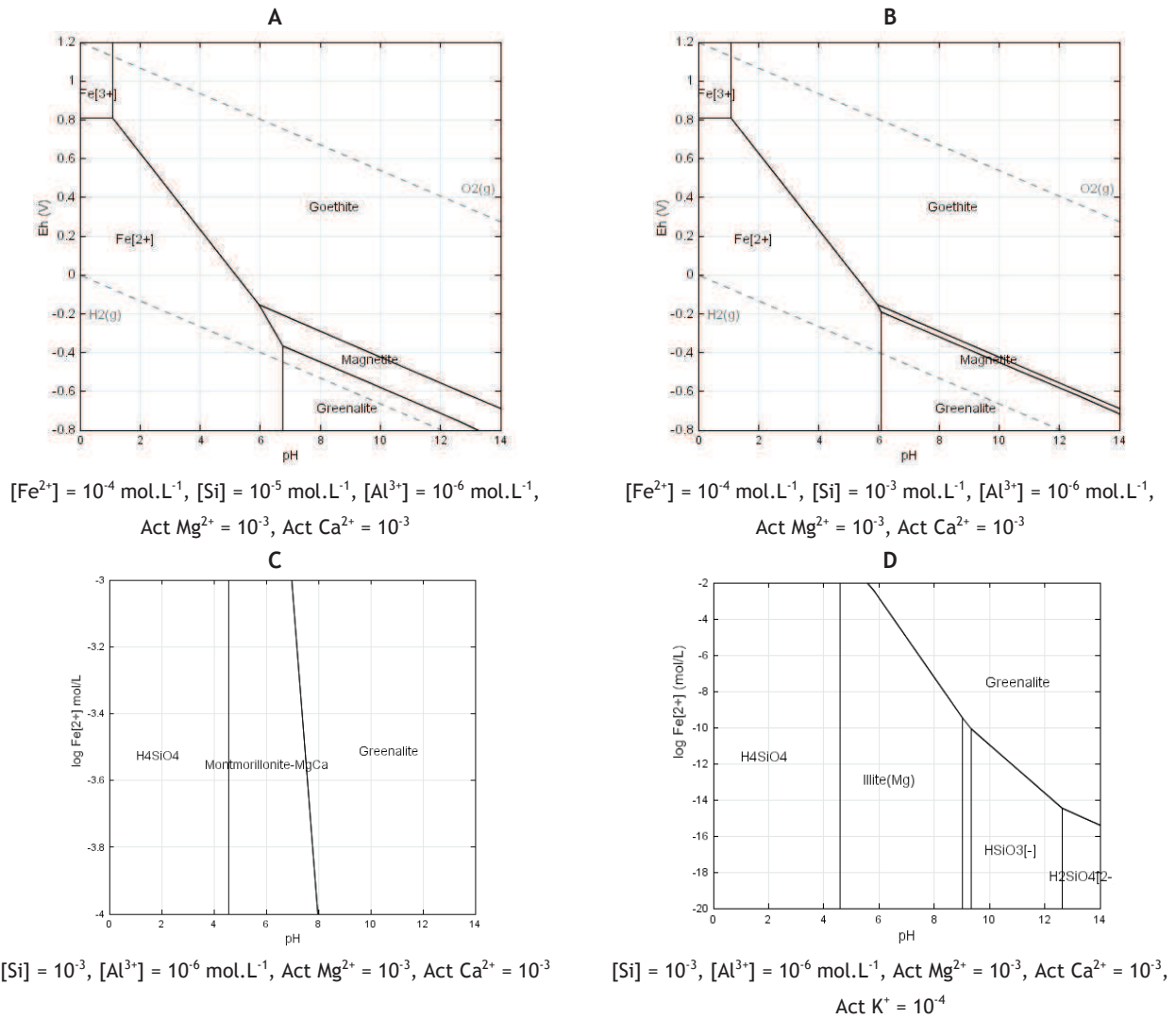


Figure 5.38. (A) Diagramme de Pourbaix à 60 °C  $[Si] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ , (B) Diagramme de Pourbaix à 60 °C  $[Si] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  réalisé avec CHESS et la base de données Thermoddem (Hématite exclue).

Enfin, comme montré précédemment la minéralogie est reproduite de façon satisfaisante. Par contre, l'extension des perturbations et en particulier l'extension de la zone de formation de greenalite dans la zone argilite depuis l'interface est très supérieure à l'extension de la perturbation de 10  $\mu\text{m}$  enrichie en fer, observée expérimentalement. La vitesse de corrosion est toutefois maintenue constante pendant tout le calcul, les phénomènes de passivation n'étant pas pris en compte, ce qui peut ainsi être responsable d'une perturbation plus étendue dans l'argilite que celle observée expérimentalement. Enfin, il convient de noter qu'il est très compliqué de reproduire avec HYTEC des perturbations aussi peu étendues en terme de distance. Cela nécessiterait une modélisation à l'aide d'un maillage extrêmement fin et augmenterait drastiquement les temps de calculs.

Les profils minéralogiques de la figure 5.34, obtenus en prenant la surface disponible du fer pour la précipitation de magnétite et des carbonates de fer et la surface disponible des phases argileuses pour la greenalite, sont en accord avec les observations expérimentales. En revanche, lorsque la surface de précipitation est constante et égale à 500  $\text{m}^2.\text{L}^{-1}$  dans l'ensemble du système, les profils de formation de chukanovite et greenalite se chevauchent, la greenalite précipitant également dans la poudre de fer. Dans le cas d'une surface fixe, les résultats obtenus sont moins conformes aux observations expérimentales. Il est en effet probable que la montmorillonite soit précurseur de la formation de la greenalite, sa formation ayant lieu au sein de l'argilite.

Enfin, il convient de noter que les constantes cinétiques publiées dans la littérature sont le plus souvent des constantes de dissolution et non de précipitation. Cependant, en première approximation, ces constantes sont

supposées être applicables également aux réactions de précipitation. Comme déjà mentionné au chapitre 3, l'équation de cinétique ci-dessous introduit une asymétrie entre les processus de dissolution et de précipitation.

$$\frac{d[M]}{dt} = k A \left( \left( \frac{Q}{K_S} \right)^p - 1 \right)$$

Le terme  $(Q/K_S - 1)$  varie seulement entre 0 et -1 en dissolution, tandis qu'il peut varier de plusieurs ordres de grandeur en précipitation en fonction de l'état de sursaturation de la solution. Ceci induit une grosse incertitude dans le cas où les phases sont néoformées.

La figure 5.39 présente l'évolution de la zone de fer pulvérulent de la cellule biotique après 400 jours d'expérimentation (corrosion du fer, formation de produits secondaires). Même si aucune phase sulfurée n'est observée expérimentalement à cette interface, la mackinawite (FeS) est toutefois autorisée à précipiter afin d'évaluer l'impact de sa formation sur la minéralogie de la zone. En effet par souci de cohérence, le modèle minéralogique est commun à la simulation de l'interface argilite/fer pulvérulent et argilite/fer massif.

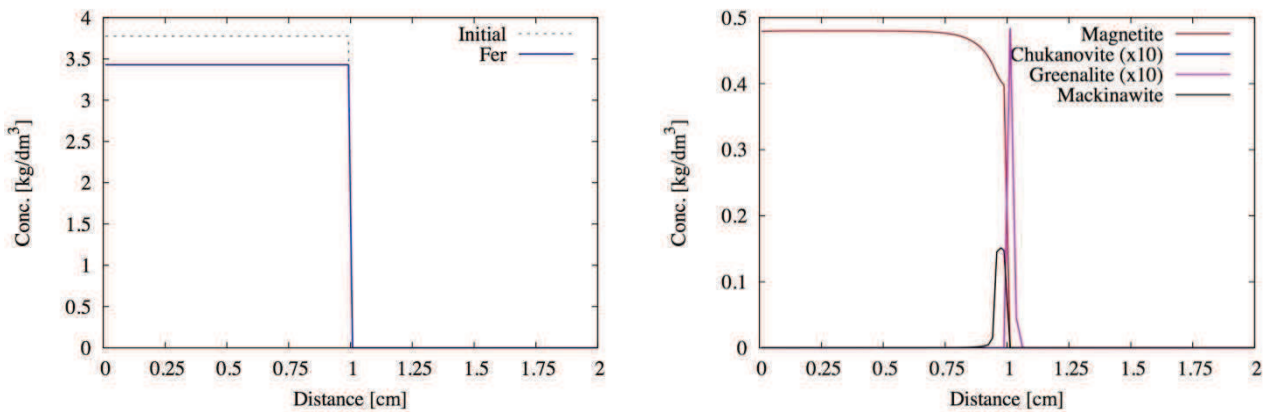


Figure 5.39. Corrosion de la poudre de fer métal et précipitation des produits de corrosion en fin d'expérience, dans la cellule biotique (400 jours)

Le processus de corrosion du fer pulvérulent est identique à celui modélisé précédemment sans bactérie. La magnétite est toujours le produit de corrosion principalement formé dans la zone de fer pulvérulent. La mackinawite précipite à l'interface dans la zone fer à l'endroit où sont produits les sulfures par la réduction bactérienne des sulfates. La localisation de cette précipitation (à l'interface, préférentiellement au sein de la poudre de fer) est indépendante de la surface de précipitation (surface de précipitation du fer ou fixée et égale à  $500 \text{ m}^2 \cdot \text{L}^{-1}$ ) sur l'ensemble du système. Lorsque la mackinawite est autorisée à précipiter, aucun carbonate de fer (chukanovite ou sidérite) ne se forme au cours de la simulation, à l'inverse de ce qui est obtenu dans les modélisations en conditions abiotiques.

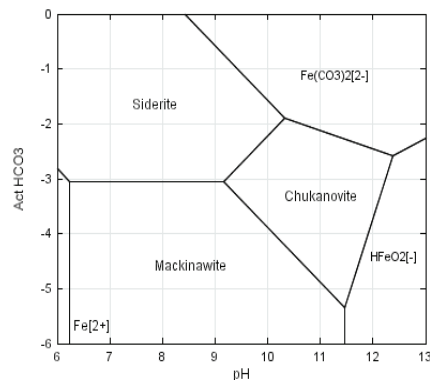


Figure 5.40. Diagramme activité/pH à  $60^\circ \text{C}$ , réalisé avec CHESS et la base de données Thermoddem pour une activité en fer de  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et une activité en sulfure de  $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (Hématite exclue)

Concernant la greenalite, elle précipite à l'interface dans la zone argilite comme dans le modèle abiotique. La dissolution de montmorillonite et de kaolinite, seules phases contenant de l'aluminium et de la silice, est à nouveau le principal moteur de la formation de greenalite.

La figure 5.41 présente une simulation HYTEC où la réduction bactérienne des sulfates est couplée à l'oxydation de la matière organique et non à celle de l'hydrogène, les autres paramètres étant identiques au calcul précédent, dans une démarche d'étude de sensibilité.



Les processus minéralogiques sont similaires à ceux observés dans les calculs où l'hydrogène est utilisé, à l'exception de la formation de chukanovite. La quantité de chukanovite est maximisée car la réaction bactérienne de consommation des sulfates produit des carbonates à l'interface nécessaires à la formation de chukanovite. Cependant, les observations expérimentales n'ont pas mis en évidence une quantité plus élevée de chukanovite dans la cellule avec bactérie. Par ailleurs, une étude en système fermé de type batch (chapitre 4) a été menée au cours de ces travaux et confirme que l'hydrogène est préférentiellement utilisé par les bactéries. Ceci est complété par la non reproduction des faciès observés expérimentalement lorsque la MO est prise en compte comme donneur d'électrons dans la réaction bactérienne de consommation des sulfates.

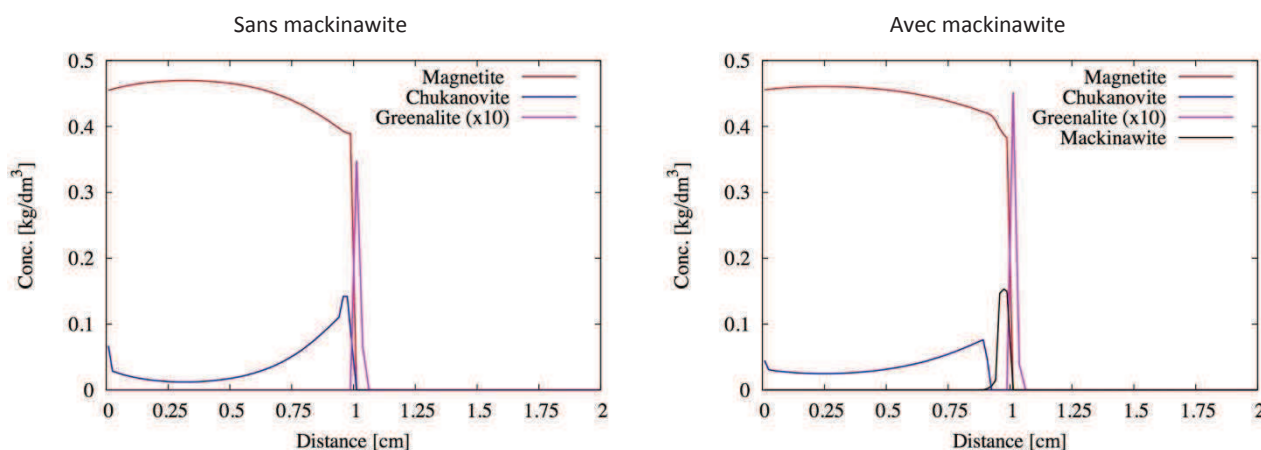


Figure 5.41. Etude de sensibilité sur la nature des produits de corrosion en fin d'expérience avec bactéries couplées à la matière organique dissoute (400 jours).

### 5.5.3 EVOLUTION DE LA MINÉRALOGIE ET DES CATIONS ECHANGEABLES AU SEIN DE L'ARGILITE

La figure 5.42 présente l'évolution minéralogique de l'argilite dans chacune des deux cellules. Les réactivités de l'illite, de la kaolinite et de la montmorillonite sont identiques dans chacune des deux cellules.

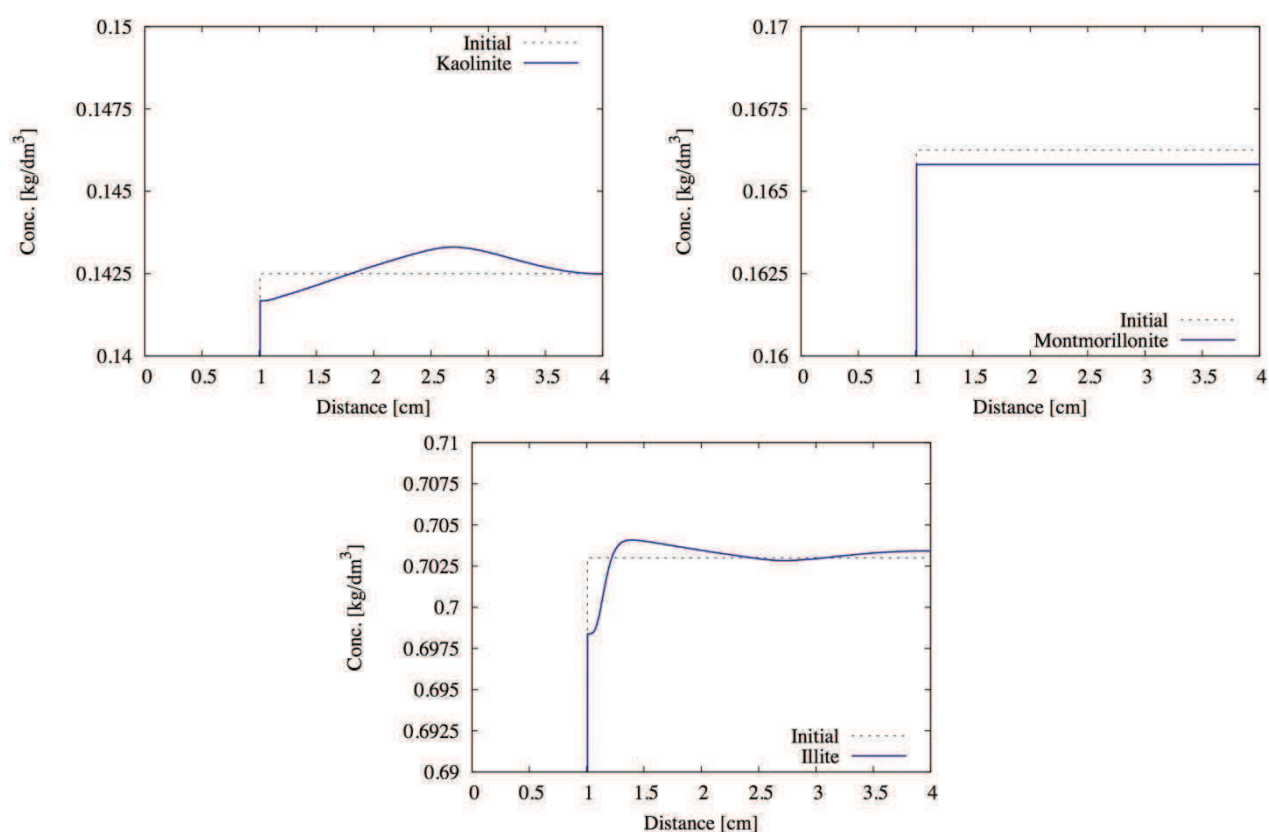


Figure 5.42. Profil minéralogique de l'argilite en fin d'expérience (400 jours), l'évolution des phases argileuse est similaire en conditions abiotiques (abio) et en conditions biotiques (ubio).

La montmorillonite se dissout de façon homogène dans toute l'argilite tandis que la kaolinite et l'illite se dissolvent à l'interface puis présente un front de précipitation qui s'éloigne de l'interface pour se situer à environ 2 cm de l'interface après 400 jours. En se dissolvant ces trois phases fournissent la silice nécessaire à la formation de greenalite à l'interface (figure 5.34 et figure 5.39). Ces résultats doivent cependant être améliorés :

- Les perturbations sont très faibles pour chaque phases et en particulier pour l'illite ;
- La dissolution homogène de la montmorillonite sur l'ensemble de la zone argile est aberrante et responsable de la re-précipitation de l'illite et la montmorillonite en amont de l'interface.

Cependant, si la masse dissoute de ces trois phases est pondérée par le rapport Si/Al (tableau 5.16), il semble que l'illite soit la phase la plus réactive ce qui est cohérent avec l'appauvrissement en aluminium observé expérimentalement. Toutefois, la phase réactive rencontrée généralement dans la littérature dans ce type d'interactions est la montmorillonite.

Tableau 5.16. Rapport Si/Al et masse dissoute après 400 jours des phases argileuses considérées dans ces calculs

	Illite	Kaolinite	Montmorillonite	Greenalite
Masse dissoute (kg/dm <sup>3</sup> )	0,0047	0,00078	0,00042	-
Rapport Si/Al	1,4	2,4	1	Silice pure

La calcite présente une réactivité différente dans chacune des deux cellules en présence et en l'absence de bactéries (figure 5.44).



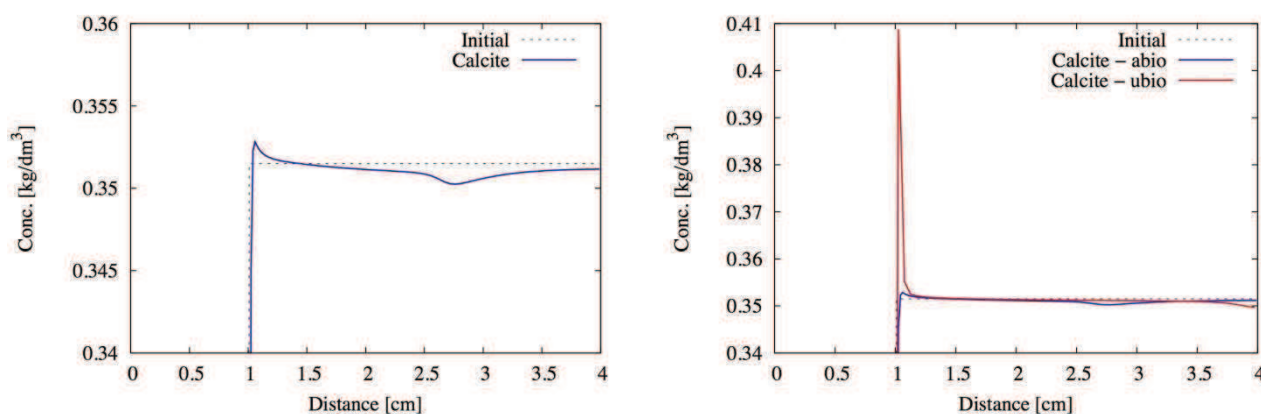


Figure 5.43. Profil minéralogique de l'argilite en fin d'expérience (400 jours), évolution de la calcite en conditions abiotiques (abio) et en conditions biotiques (ubio).

Dans chacune des deux cellules, la calcite précipite à l'interface, au sein de la zone argilite mais en plus grande quantité dans la cellule biotique. Ceci est dû dans chacun des deux cas à la perturbation alcaline (figure 5.31) qui favorise la précipitation des carbonates, spécialement dans la cellule biotique où l'augmentation de pH est due aux activités bactériennes. Ceci ne correspond toutefois pas aux observations expérimentales : au contraire, une zone appauvrie en calcium et en calcite est observée. Le mécanisme de dissolution de la calcite permettant de fournir des carbonates pour la formation de chukanovite à l'interface avait alors été proposé, en complément à l'apport des bicarbonates apportés par l'eau d'injection. Toutefois, pour rappel, la question de la réactivité du calcium n'a pu être résolue : aucune phase néoformée contenant du calcium n'est observée et la concentration en calcium est inférieure à la concentration de l'eau synthétique dans chacune des deux cellules. Le modèle indique une précipitation de calcite. La modélisation peut être erronée sur ce point mais, d'un autre point de vue, la calcite a pu précipiter sous forme de microcristaux disséminés et éloignés de l'interface. Dans ce cas, il est quasiment impossible de distinguer au MEB ces cristaux néoformés des autres cristaux présents initialement dans l'argilite. Une importante sorption du calcium peut également être une hypothèse permettant d'expliquer la non-observation de phases néoformées calciées.

Enfin, l'évolution de la minéralogie a également été observée du point de vue de l'évolution de la porosité (figure 5.44). La précipitation de nouvelles phases induit une diminution de la porosité tandis que la dissolution de phases existantes induit quant à elle une augmentation de la porosité.

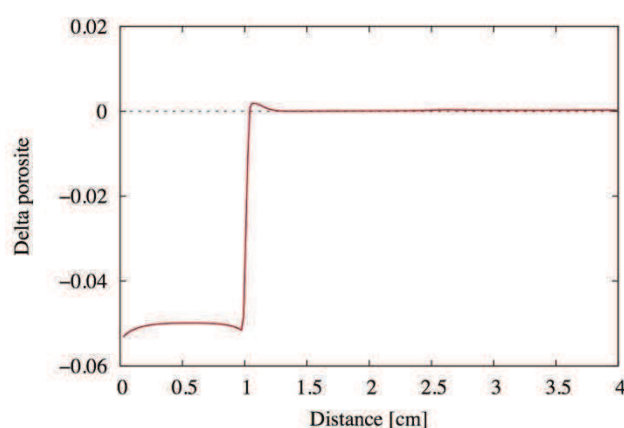


Figure 5.44. Evolution de la porosité à l'interface fer pulvérulent/argilite dans la cellule abiotique après 400 jours.

Dans la zone de poudre de fer, une diminution de la porosité est observée due à la précipitation conjointe de magnétite et de chukanovite dans cette zone. Il convient de noter qu'une diminution plus importante de la porosité est observée en entrée de cellule et à l'interface avec l'argilite. Ceci est à mettre en relation avec la précipitation majoritaire de chukanovite dans ces zones particulières. Pour la zone argile, une ouverture faible de la porosité est constatée à l'interface dont l'extension est identique à celle de la perturbation minéralogique. De telle ouverture de

porosité dans les zone argileuses ont déjà été identifiée par différents auteurs lors de l'étude des interactions fer/argile par modélisation (BILDSTEIN ET AL., 2006; MARTY ET AL., 2010).

La figure 5.45 présente le profil des cations échangeables dans l'argilite dans chacune des deux cellules après 400 jours d'expérimentations.

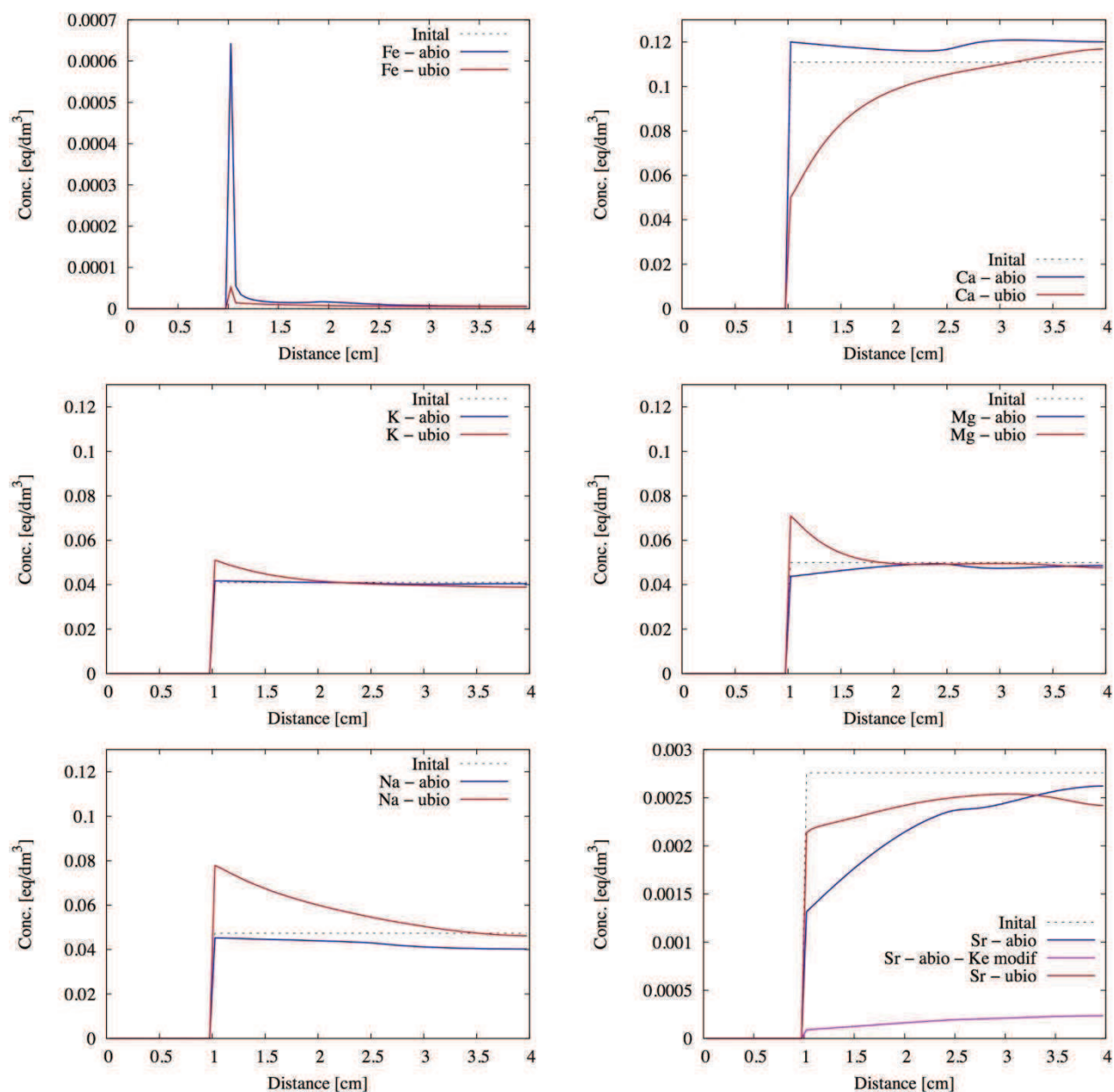


Figure 5.45. Profil des cations échangeables ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{Sr}^{2+}$ ) en fin d'expérience (400 jours) dans la cellule abiotique (abio) et biotique avec bactéries (ubio)

Pour ce qui concerne le calcium, celui-ci est fortement échangé au profit de la calcite qui précipite également à l'interface. Par conséquent, le potassium, le magnésium et le sodium remplacent le calcium sur l'échangeur. Au contraire les populations cationiques en calcium, en magnésium et en sodium sont peu impactées dans la cellule abiotique. Enfin, le strontium n'étant pas présent dans l'eau synthétique, sa concentration sur l'échangeur décroît en continu au profit de la solution interstitielle. Comme expliqué ci-dessus, l'évolution du strontium dans les percolats en sortie reste mal reproduite. La constante de la réaction d'échange du modèle de TREMOSA ET AL. (2011) a donc été modifiée, conduisant à une « désorption » plus importante du strontium de l'échangeur.

Dans la cellule biotique, la quantité de fer sorbé provenant de la corrosion du fer est beaucoup plus faible à l'interface (figure 5.45). Le fer est en effet réquisitionné pour la formation de mackinawite dans la poudre de fer. La compétition se produit également vis-à-vis de la greenalite (figure 5.46). Dans les deux cas, la compétition entre sorption et précipitation de phases contenant du fer est mise en évidence, le fer sorbé constituant une réserve de fer pour la formation de greenalite et de mackinawite sur les premiers mois. Les calculs montrent en effet que 97 % (en mole) du fer sorbé est complexé par les sites de surface contre seulement 3 % en position échangeable comme déjà mis en évidence par (SAMPET ET AL., 2008). Enfin, il convient de noter que l'échange cationique et la complexation de surface sont des processus très rapides, ayant lieu dès le premier pas de temps.

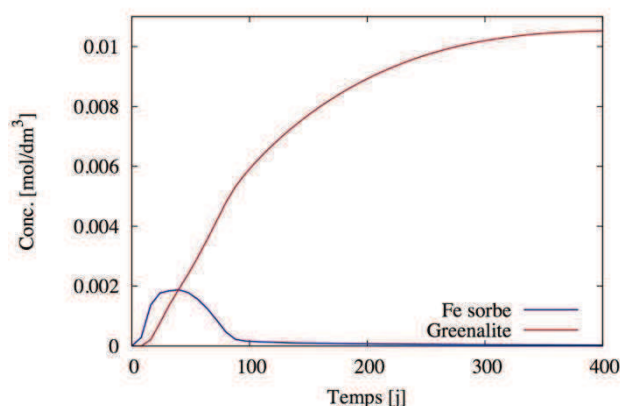


Figure 5.46. Compétition cinétique entre la sorption de  $\text{Fe}^{(II)}$  et la néoformation de greenalite, un silicate de fer ( $\text{Fe}^{(II)}$ ) à proximité de l'interface dans la zone argilite

La minéralogie observée expérimentalement à l'interface est bien reproduite semi-quantitativement : i) néoformation de chukanovite et de magnétite dans la poudre de fer, avec localisation préférentielle de la chukanovite à proximité des sources de carbonates (au niveau de l'injection et de l'interface), ii) néoformation de greenalite dans l'argilite proche de l'interface. Le rôle important du modèle de complexation de surface est mis en évidence pour la régulation de la perturbation alcaline générée par la corrosion du fer. Enfin, le pH apparaît comme particulièrement important dans le système car il contrôle l'évolution des phases carbonatées de calcium et de fer.

Enfin, lorsque les impacts bactériens sont pris en compte dans le modèle, la mackinawite est la phase majoritaire formée au détriment de la chukanovite illustrant la compétition entre carbonates de fer et sulfures de fer. La mackinawite n'a pas été observée expérimentalement à l'interface argilite/fer pulvérulent.

## 5.6 MODELISATION DES PROCESSUS CHIMIQUE MIS EN JEU A L'INTERFACE FER MASSIF/ARGILITE

L'objectif est ici de reproduire la minéralogie observée expérimentalement à l'interface fer massif/argilite et de confirmer les principales hypothèses de mécanismes formulées au chapitre 4. Dans un premier temps, les principales observations faites avec et sans bactéries sont rappelées. Les paramètres du modèles sont détaillés et les résultats ensuite présentés.

### 5.6.1 DEMARCHE DE MODELISATION ET PARAMETRES ASSOCIES

#### PARAMETRES GEOMETRIQUES ET CONDITIONS AUX LIMITES

Les simulations ont été réalisées en une dimension à l'interface fer massif/argilite l'aide de la version 3.7 du logiciel HYTEC. Le maillage complet est donné à la figure 5.47 et les principaux paramètres géométriques et hydrodynamiques du modèle sont les suivants :

- une unité géochimique/zone correspondant à la poudre de fer ;
- une unité géochimique/zone correspondant au vide entre le barreau et l'argilite ;
- une unité géochimique correspondant à l'argilite et découpée en trois zones dont les tailles de maille variables sont définies et détaillée au tableau 5.17 ;
- conditions aux limites de type concentrations imposées à 2,5 cm, qui sont celles de l'argilite saine ;
- régime de transport diffusif uniquement.

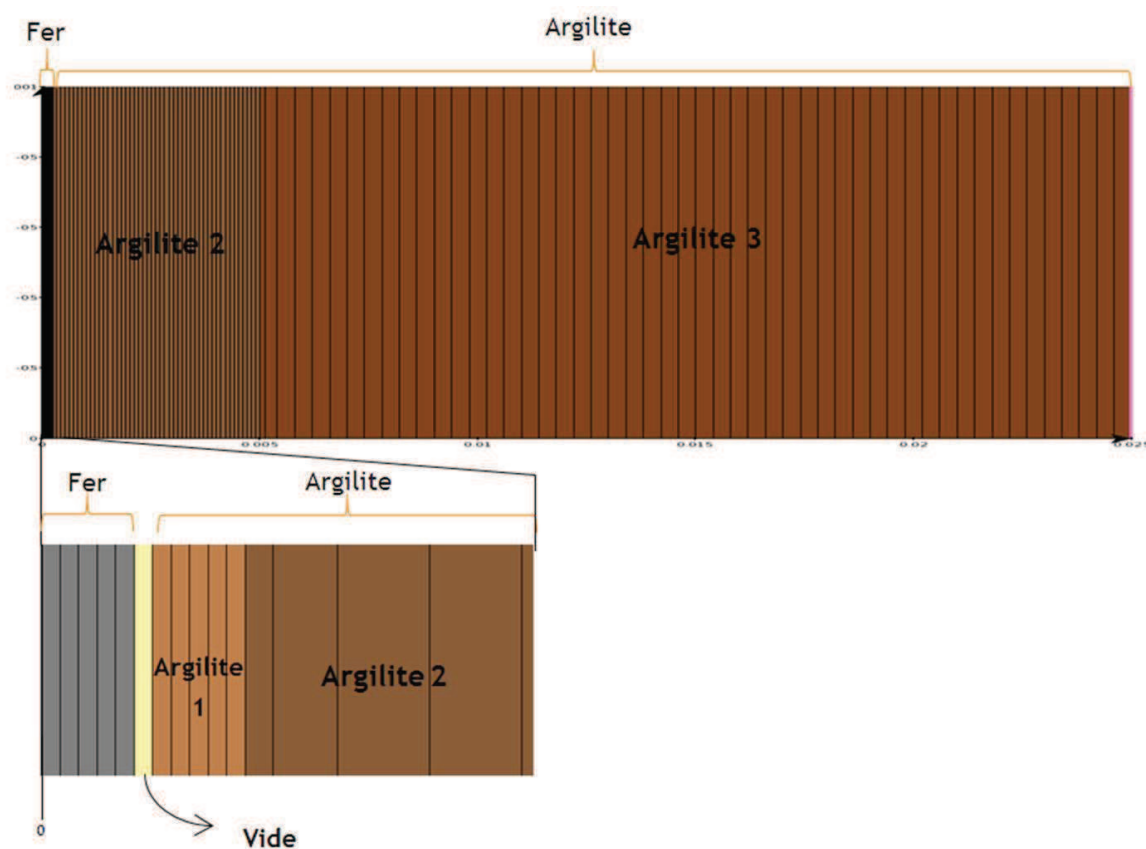


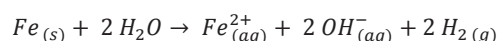
Figure 5.47. Maillage 1D de simulation des processus chimiques à l'interface fer massif/argilite, en gris la zone et l'unité chimique du fer, en marron les trois zones et unités chimiques de l'argilite ou seule la taille des maille varie et en jaune le vide à l'interface de porosité 1. L'interface est située à  $x = 2,5$  cm. Les conditions aux limites sont situées en  $x = 2,5$  cm (ligne rose)

Tableau 5.17. Taille des mailles des zones de modélisation des processus chimiques à l'interface fer massif/argilite

Zone	Taille de maille (mm)
Fer	0,02
Vide	0,02
Argilite 1	0,02
Argilite 2	0,1
Argilite 3	0,4

## PARAMETRES HYDRODYNAMIQUES ET CHIMIQUES DE LA ZONE DE FER MASSIF

Le barreau est considéré comme un matériau homogène et poreux soumis à un processus de corrosion de cinétique de  $10 \mu\text{m.an}^{-1}$ , toujours maintenu constante pour les mêmes raisons que précédemment. La porosité a été arbitrairement fixée à 0,5, HYTEC ne pouvant simuler les écoulements qu'en milieux poreux. La masse de fer introduite normée par litre de volume poreux est dès lors multipliée par 2.



Les paramètres physiques et chimiques pour la zone de fer massif pris en compte dans les simulations sont donnés dans le tableau 5.18.

Tableau 5.18. Paramètres physiques et chimiques de la zone fer pris en compte dans les modélisations des processus chimiques à l'interface fer massif/argilite

Paramètre	Valeur	Remarque
Masse volumique fer	$7884 \text{ kg.m}^{-3}$	
Masse de fer	$15 \text{ kg.L}^{-1}$	Pour une porosité de 0,5
Surface spécifique	$0,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$	
Vitesse de corrosion	$1 \cdot 10^{-9} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$	Valeur en adéquation avec la surface spécifique élevée
Porosité	0,5	
$D_{\text{eff}}$	$2,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$	A une température de $60^\circ\text{C}$

Dans le cas de la cellule biotique, l'activité bactérienne BSR couplée à l'hydrogène n'est permise que dans la zone d'interstice entre le barreau et l'argilite où peuvent résider les bactéries. La cinétique de cette réaction est de  $10^{-7} \text{ molal.s}^{-1}$  déduite de l'étude de l'interface entre l'argilite et le fer pulvérulent de la section précédente.

## PARAMETRES HYDRODYNAMIQUES ET CHIMIQUES DE LA ZONE ARGILITE

Les paramètres physiques et la minéralogie de l'argilite de Tournemire, introduits dans le modèle sont identiques à ceux du modèle précédent (tableau 5.13 et tableau 5.10).

## 5.6.2 MINERALOGIE A L'INTERFACE

La figure 5.48 présente l'évolution de la minéralogie selon un zoom spatial autour de l'interface fer massif/argilite dans la cellule abiotique après 400 jours d'expérimentation. La corrosion du fer massif est homogène sur toute la zone, 40 % du fer initialement présent a été corrodé. La cinétique de corrosion est constante pendant toute la durée de l'essai, un éventuel processus de passivation n'est pas pris en compte.

Dans ces calculs, le pH est laissé libre d'évoluer et la chukanovite n'est pas autorisé à précipiter, sa formation étant discutée au paragraphe 5.6.4. Les surfaces actives pour la précipitation cinétique des phases secondaires dans ces calculs se définissent comme suit :

- la surface de fer métal pour la magnétite ;

- la surface des phases argileuses pour la greenalite ;
- une surface fixe de  $500 \text{ m}^2 \cdot \text{L}^{-1}$  pour la chukanovite, la sidérite et la mackinawite.

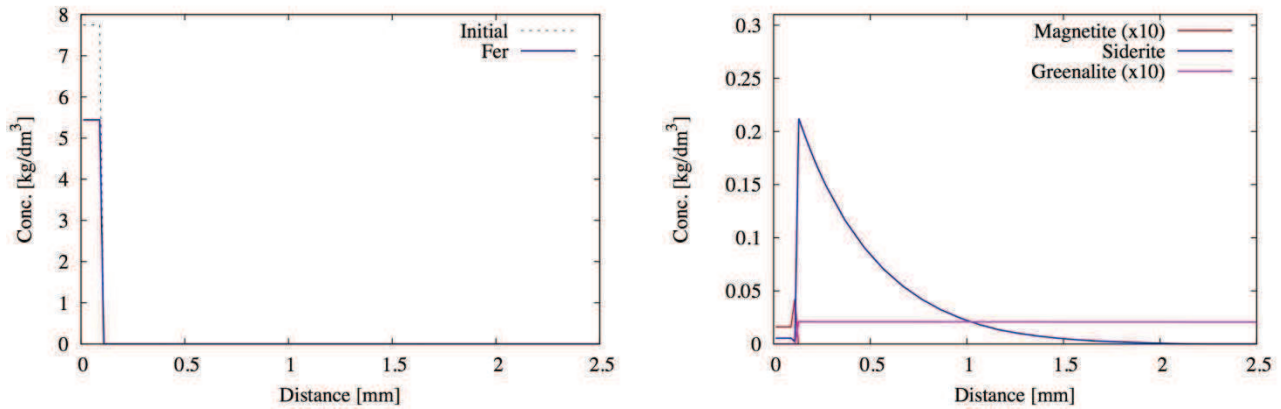


Figure 5.48. Corrosion du barreau en fer et précipitation des produits de corrosion en fin d'expérience (400 jours) en conditions abiotiques, le pH est libre, et la chukanovite non autorisée à précipiter

La sidérite est la phase majoritaire formée à l'interface dans la zone argilite. Il convient de noter qu'elle colonise l'argilite jusqu'à 1,5 mm de l'interface. La greenalite se forme en plus faible quantité que la sidérite et dans l'ensemble de l'argilite, le modèle la surestimant. Quant à la magnétite, elle se forme en très faible quantité dans la zone correspondant au barreau de fer.

### 5.6.3 IMPACTS BACTERIENS

En présence de bactéries, la mackinawite précipite seulement dans le vide alors qu'elle est autorisée à précipiter dans tout le système (surface fixe de  $500 \text{ m}^2 \cdot \text{L}^{-1}$ ). La précipitation localisée de mackinawite dans l'espace initial présent entre le fer massif et l'argilite est en adéquation avec les observations expérimentales (figure 5.49).

La magnétite, la sidérite et la greenalite, trois phases rencontrées sans bactéries se forment également lorsque les activités bactériennes sont prises en compte. Seule la proportion de sidérite est modifiée, elle précipite en plus faible quantité à l'interface dans la zone argilite que dans le calcul précédent mais colonise toujours dans l'argilite (1,5 mm de l'interface). Ceci illustre à nouveau la compétition entre sulfures de fer et carbonates de fer. La greenalite précipite toujours dans l'ensemble de l'argilite et la magnétite en faible quantité dans la zone du fer massif.

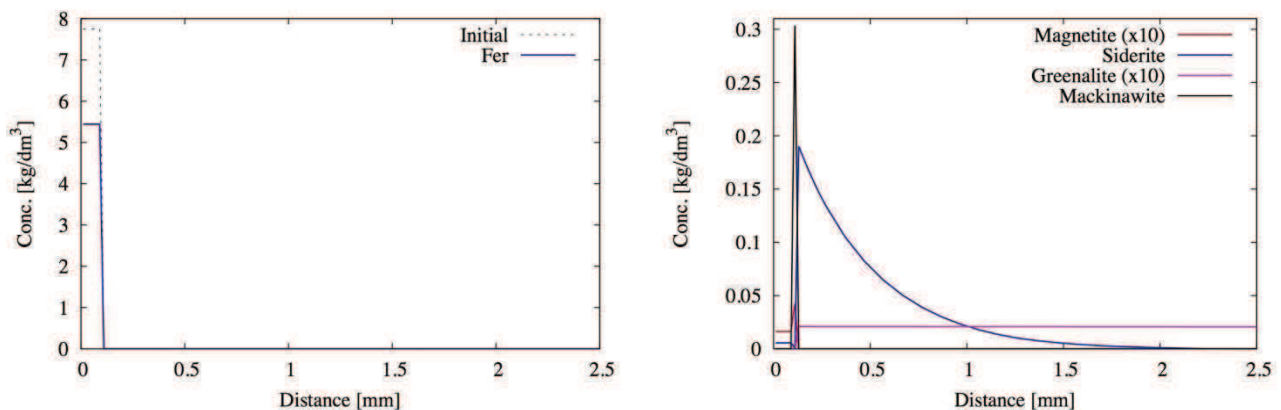


Figure 5.49. Corrosion du barreau en fer et phases secondaires en fin d'expérience (400 jours) avec bactéries, le pH est libre et la chukanovite non autorisée à précipiter

### 5.6.4 INFLUENCE DU pH

Lorsque la mackinawite est autorisée à précipiter et le pH est libre (atteignant rapidement une valeur de 10,5 à 11 au niveau de l'interface), cette phase est majoritaire à l'interface mais pénètre néanmoins dans l'argilite sur 1 mm (figure 5.50) comme la sidérite dans les calculs précédents. La sidérite ne se forme alors pas, illustrant la compétition entre ces deux phases en fonction du pH. La magnétite se forme en quantité moindre, la greenalite précipite toujours dans l'ensemble de l'argilite et la mackinawite se forme toujours dans le vide.

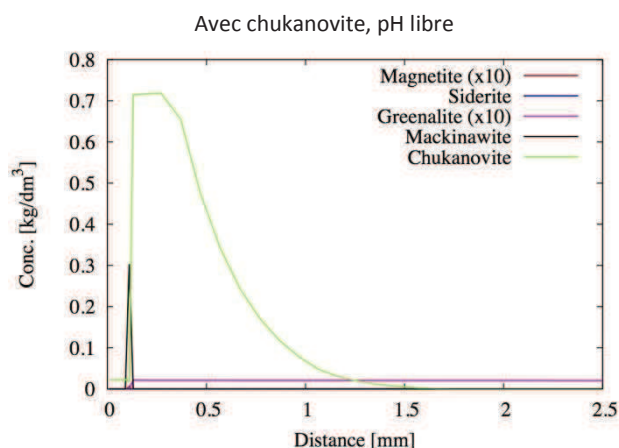


Figure 5.50. Phases secondaires en fin d'expérience (400 jours avec bactéries), le pH est libre, la chukanovite autorisée à précipiter

Lorsque le pH est maintenu constant à 7 pendant toute la durée du calcul (figure 5.51), la sidérite est la phase majoritaire formée tandis que la chukanovite ne précipite plus, celle-ci n'étant pas stable pour un pH de 7. Il convient de noter que la quantité de sidérite formée est plus importante à l'interface et dans l'argilite (1,5 mm de l'interface) que dans le calcul précédent où le pH est laissé libre d'évoluer. Ceci démontre le contrôle que peut exercer le pH sur la formation de phases carbonatées et en particulier, sur la chukanovite et la sidérite.

Pour ce qui est de la magnétite, elle ne se forme plus, cette phase n'étant stable que pour des conditions aérobies à ce pH. La mackinawite se forme toujours dans le vide à l'interface tandis que la formation de greenalite diminue lorsqu'on s'éloigne de l'interface.

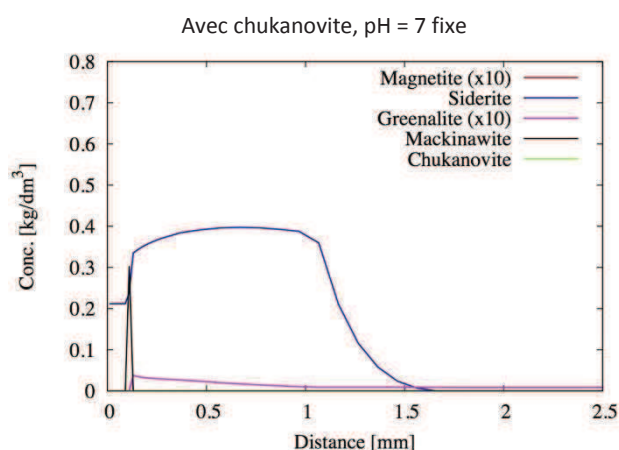


Figure 5.51. Produits de corrosion en fin d'expérience (400 jours avec bactéries) lorsque le pH est fixé à 7 dans le système



La minéralogie des phases secondaires de fer observée expérimentalement est reproduite de manière semi-quantitative : i) dans la cellule biotique, une faible quantité de magnétite, de la mackinawite à l'interface uniquement et de la sidérite à l'interface qui s'étend dans l'argilite de l'interface jusqu'à 1,5 mm de cette dernière, ii) dans la cellule abiotique, la sidérite est la phase majoritaire, la précipitation conjointe de chukanovite et sidérite n'étant pas reproduite par les simulations. L'extension des perturbations reste cependant maximisée par les calculs dont une des causes peut être la vitesse de corrosion considérée constante pendant tout le calcul. La concentration en carbonates et l'évolution du pH sont des paramètres importants à prendre en compte, contrôlant en particulier la formation des carbonates de fer.

## 5.7 SYNTHESE

L'objectif de ce chapitre était :

- de comprendre le rôle de la fissure dans l'écoulement tout au long de l'essai ;
- de discriminer les processus chimiques en jeu aux interfaces et d'identifier les paramètres importants contrôlant ces processus.

Lors du suivi expérimental du débit, sa diminution au cours du temps a été mise en évidence après environ 140 jours de suivi. Deux hypothèses ont été testées à l'aide de calculs de transport : d'une part le colmatage de la fissure, et d'autre part la fermeture de porosité de la zone de fer pulvérulent. Au regard de ces calculs, il semble que les deux processus aient pu jouer un rôle dans la diminution du débit, leur contribution respective étant difficile à discriminer.

D'une manière générale, la minéralogie aux interfaces est bien reproduite, l'extension des perturbations restant toutefois maximisée par les simulations, la prise en compte de vitesse de corrosion constante pouvant en être la cause. Les simulations ont également permis de mettre en avant différents paramètres importants pour la reproduction de la chimie en sortie et de la minéralogie aux interfaces :

- Les processus de complexation de surface sont particulièrement importants dans la régulation de la perturbation alcaline, mais également dans la sorption du fer à l'interface, ce qui peut expliquer les faibles perturbations mises en évidence.
- Les échanges cationiques permettent de reproduire la chimie en sortie de cellule. Le modèle de TREMOSA ET AL. (2011) semble être adapté pour décrire les perturbations de chimie de l'argilite à court terme.
- La formation préférentielle de sidérite ou de chukanovite résulte d'une combinaison entre l'activité en carbonates et le pH.

## Chapitre 6 - CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

---

6.1	<i>Conclusion</i> .....	205
6.2	<i>Perspectives de recherche</i> .....	207



## 6.1 CONCLUSIONS

Le présent travail de thèse s'inscrit dans le contexte global du stockage des déchets radioactifs de haute activité en formation argileuse profonde. La sûreté d'une installation de stockage pour ce type de déchets repose en partie :

- sur l'étanchéité de composants métalliques pendant une durée d'ordre millénaire,
- sur le maintien des propriétés chimiques et hydrauliques favorables des barrières argileuses.

Les interactions entre les matériaux métalliques et argileux sont susceptibles de modifier leurs propriétés de confinement, entraînant potentiellement une perte prématurée d'étanchéité des surconteneurs d'une part et une altération des propriétés des argilites d'autre part.

Dans ce contexte, il s'agissait d'étudier l'influence d'**hétérogénéités** (interfaces entre matériaux, vides technologiques, fissures) et d'**activités bactériennes**, dans le cas présent celles des bactéries sulfato-réductrices et ferri-réductrices, sur les interactions fer/argile en conditions réductrices, telles qu'attendues dans un stockage en formation argileuse profonde. Cette influence devait notamment être décrite en termes d'influence de transformations minéralogiques sur les propriétés de transport de l'argilite et également l'extension des perturbations en présence et en l'absence de bactéries devait notamment être étudiée.

Pour cela, deux expérimentations en cellules de percolation ont été mises en œuvre en conditions représentatives de celles d'un stockage profond (saturées, anaérobies et 60 °C), la première en conditions abiotiques et la seconde en présence de bactéries (sulfato-réductrices et ferri-réductrices). Le principe de fonctionnement de ces expérimentations est la circulation d'une eau synthétique, de composition connue représentative de l'eau porale de l'argilite de Tournemire, au travers i) d'un compact de poudre de fer puis ii) d'un échantillon d'argilite de Tournemire fissurée artificiellement, dont l'un des deux demi-cylindres contient un barreau de fer massif. Le débit et la composition des percolats en sortie des cellules expérimentales ont été suivis et les phases solides ont été caractérisées en fin d'expérimentations après 13 mois de suivi. Des modélisations à l'aide du code couplé chimie-transport HYTEC ont ensuite été réalisées afin de comprendre les processus en jeu aux interfaces. Enfin, des expérimentations complémentaires ont été mise en œuvre afin d'identifier le substrat énergétique préférentiellement utilisé par les bactéries dans les conditions étudiées.

### **Les bactéries sont-elles capables de survivre et d'être actives dans des conditions d'environnement représentatives de celles attendues en stockage ?**

La survie de bactéries sulfato-réductrices dans la cellule de percolation biotique est confirmée, bien qu'une chute de leur population soit observée en fin d'essai. Un lien entre la survie de bactéries sulfato-réductrices, la consommation de sulfates et la précipitation de sulfures de fer à l'interface fer pulvérulent/argile a en effet pu être établi. Enfin, la localisation des sulfures à l'interface fer massif/argilite démontre que le vide initialement présent entre les deux matériaux, assimilable à un vide technologique, est suffisant pour permettre la migration de bactéries et leur activité.

En outre, des expérimentations complémentaires ont démontré que l'hydrogène produit par la corrosion du fer est particulièrement important dans le développement de cette souche, la matière organique de l'argilite de Tournemire (caractérisée au préalable) n'étant pas suffisante pour maintenir un métabolisme actif de la souche choisie. Par ailleurs, la réaction bactérienne de consommation de sulfates, couplée à l'utilisation d'hydrogène ou de matière organique, a été prise en compte dans les modélisations géochimiques et a permis de quantifier une cinétique globale de consommation de sulfates dans les cellules de percolation. En revanche, aucun élément ne permet de confirmer la survie des bactéries ferri-réductrices dans le système étudié.

### **Quelles sont les conséquences de la présence de bactéries sur les vitesses de corrosion des matériaux métalliques et sur la nature des produits de corrosion néoformés ?**

Sans bactéries, à l'interface fer pulvérulent/argilite, la magnétite et la chukanovite sont observées tandis qu'à l'interface fer massif/argilite la sidérite et la chukanovite sont identifiées, la magnétite n'étant alors pas mise en évidence. Ces faciès sont conformes à ceux caractérisés dans les études antérieures menées sur les interactions

fer/argile en conditions anoxiques ou lors de l'étude d'analogues archéologiques. La vitesse moyenne de corrosion du fer pulvérulent est estimée inférieure à  $1 \mu\text{m.an}^{-1}$  ; bien que faible, cette vitesse est en accord avec les vitesses moyennes de corrosion rapportées dans la littérature. En revanche, à l'interface fer massif/argilite, la vitesse de corrosion est estimée entre 9 et  $15 \mu\text{m.an}^{-1}$  ; cette valeur élevée suggère un rôle important du vide initial entre le barreau et l'argilite bien qu'il se soit colmaté au cours de l'essai par la formation de phases secondaires.

En présence de bactéries, des sulfures de fer de type mackinawite ( $\text{FeS}$ ), uniquement observés dans le vide initialement présent à l'interface entre le fer massif et l'argilite, laissent présager un mécanisme de corrosion hétérogène par piqûration. La vitesse de corrosion moyenne est estimée entre 7 et  $18 \mu\text{m.an}^{-1}$  et est du même ordre de grandeur que celle mesurée sans bactéries à cette même interface. Toutefois, les piqûrations observées ne sont pas prises en compte dans cette estimation.

Ces résultats, s'ils ne permettent pas de conclure sur l'influence des bactéries, mettent en évidence le rôle potentiellement important des vides aux interfaces.

**Les processus en jeu lors des interactions fer/argile sont-ils similaires en présence et en l'absence d'activités bactériennes (dissolution des phases primaires, nature des phases secondaires) ? Quelle est l'extension de la perturbation dans les matériaux en présence de bactéries ? Est-elle identique à celle observée dans les systèmes abiotiques ?**

Pour ce qui concerne la perturbation de l'argilite, une zone de perturbation de faible extension (de 10 à  $30 \mu\text{m}$ ), enrichie en fer et appauvrie en aluminium et en potassium a été mise en évidence au niveau de chaque interface fer/argilite dans la cellule biotique et abiotique. Un appauvrissement en silicium a également été identifié à l'interface fer massif/argilite. La migration de fer est donc mise en évidence dans la matrice argileuse mais aucune différence en termes d'extension de cette perturbation n'est observée avec et sans bactéries.

Par ailleurs, la formation de phases à  $7 \text{ \AA}$  de la famille des serpentines a été identifiée seulement en présence de bactéries. Cependant, il convient de noter que ces phases ont été mises en évidence dans des études antérieures pour lesquelles la présence de bactéries n'est pas mentionnée.

**Les évolutions minéralogiques observées aux différentes interfaces ont-elles modifié les propriétés de transport de l'ensemble du système ? La présence d'hétérogénéités a-t-elle un impact sur l'extension de la perturbation engendrée par la corrosion des matériaux métalliques ? L'extension des perturbations aux interfaces fer/argilite est-elle plus importante en présence d'hétérogénéités ?**

L'influence de la précipitation de produits de corrosion de volume molaire plus élevé que celui du fer dans la porosité intergranulaire de la zone de fer pulvérulent a été évaluée par simulation couplée chimie-transport et semble être responsable en partie de la diminution du débit mesuré en sortie du système expérimental.

Pour ce qui concerne la fissure artificielle, la faible perturbation en fer de l'argilite observée à l'interface fer pulvérulent/argilite ne s'est pas propagée à son niveau (aucune phase néoformée n'a été observée). Seul un front d'appauvrissement en calcium a été mis en évidence de part et d'autre de cette fissure. En outre, la zone de fer pulvérulent en amont de la fissure ne comporte aucun faciès particulier des produits de corrosion. Ceci peut en partie s'expliquer par un régime hydraulique spécifique au sein de cette fissure. En effet, au vu des débits mesurés et simulés en sortie de cellule, la fissure artificielle semble jouer un rôle important, puisque la majeure partie du fluide percolant circule par la fissure pendant toute la durée de l'essai. A noter toutefois que la chute de débit observé au cours de l'expérimentation ne peut pas être expliquée sans une réduction de la perméabilité de la fissure suite à son possible colmatage ou bien au gonflement des minéraux argileux.

Enfin, à l'interface fer massif/argilite, pour ce qui concerne le vide initial autour du barreau de fer et comme indiqué précédemment, la formation de phases secondaires engendre son colmatage. La présence locale de sulfures de fer à une distance centimétrique de l'interface fer pulvérulent/argilite confirme néanmoins la migration de bactéries alors que celles-ci nécessitent un espace suffisant. Ces deux phénomènes ont pu avoir lieu simultanément ou successivement.

## 6.2 PERSPECTIVES DE RECHERCHE

Ce travail apporte de nouveaux éléments de réponse quant aux processus mis en jeu lors des interactions fer/argile et à l'influence des hétérogénéités et des bactéries sur ces processus. Cependant, certaines incertitudes persistent toujours et demandent des compléments d'étude :

- Le dispositif original de la cellule de percolation apparaît adapté pour l'étude de ce type de processus. Le prélèvement de fluide localisé à l'interface fer pulvérulent/argilite doit cependant être amélioré. Les échantillonnages de solution sont difficiles à mettre en œuvre et les volumes obtenus, faibles. Le colmatage du système de prélèvement est par ailleurs très probable.  
La néoformation de phases et la rétroaction de transformations minéralogiques sur les propriétés de transport de l'argilite n'ont été que très peu abordées au cours de ces travaux alors qu'il s'agit d'une question majeure. Une tomographie aux rayons X a été réalisée sur l'ensemble de l'échantillon après déconfinement et démantèlement, l'échantillon n'étant plus dans son état expérimental. Une solution serait éventuellement une modification des matériaux constituant la cellule de percolation et le remplacement des parties métalliques par un matériau qui puissent être traversé par les rayons X, résistant à la corrosion et inerte. Ceci permettrait de maintenir sous pression le système expérimental et d'éviter l'étape d'ouverture permettant l'analyse et l'acquisition d'informations dans les conditions d'expérience. Ce nouveau système pourrait par ailleurs permettre l'obtention de points intermédiaires à différents temps de la perturbation en fer pour le même système expérimental.  
De même, afin de connaître l'évolution des perturbations et l'évolution des phases secondaires, la mise en œuvre de plusieurs expérimentations, stoppées ensuite à différents temps, permettrait d'identifier les cinétiques et les chemins réactionnels des processus et d'acquérir des paramètres nécessaires à la modélisation.
- Les processus observés aux interfaces, qui incluent les phénomènes de précipitation/dissolution, d'oxydo-réduction, d'échange d'ions et de sorption, la cinétique de consommation bactérienne des sulfates sont compliqués à gérer numériquement pour les codes couplés chimie transport. L'approche suivie dans le cadre des présents travaux a donc été séquentielle : la simulation des conditions de transport puis celle de systèmes simples, avant d'intégrer l'ensemble dans un modèle couplé permettant de simuler les processus aux interfaces et de mieux les discriminer. Le modèle ainsi obtenu pourrait être amélioré via, par exemple, la prise en compte de la rétroaction de la minéralogie locale sur la porosité mais également la rétroaction des processus de passivation sur les vitesses de corrosion.
- L'impact des bactéries ferri-réductrices n'a pu être étudié au travers de ces travaux. Il est fort probable qu'elles n'aient pas survécu dans l'expérimentation dû au manque initial de substrat énergétique en début d'expérimentations, à savoir le  $\text{Fe}^{(\text{III})}$ . L'introduction d'un nouvel inoculum de la souche ferri-réductrice alors que le processus de corrosion est bien enclenché et que la quantité de  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  est suffisante pour maintenir le métabolisme bactérien ferri-réducteur actif pourrait être envisagé. L'étude de l'influence potentielle de bactéries ferri-réductrices pourrait en outre être menée sur un faciès de corrosion caractéristique des conditions d'aérobie, où le  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  est en quantité plus importante.
- Un lien entre la présence de sulfures de fer dans l'épaisseur de corrosion et des processus de corrosion par piqûration semble avoir été établi. L'origine bactérienne probable reste toutefois à confirmer par un suivi isotopique du soufre qui n'a pu être réalisé dans le cadre des présents travaux. L'influence de cette bioréactivité sur les vitesses de corrosion et les chemins réactionnels reste également à mieux contraindre et quantifier. De façon plus générale, il semble important de s'interroger, d'une part sur l'influence de la présence de sulfures sur les cinétiques de corrosion dans des conditions représentatives du stockage, d'autre part sur la nécessité de prendre en compte l'activité microbienne comme paramètre pertinent pour la simulation des processus de corrosion.

- Dans une perspective plus élargie que le strict cadre des présents travaux de thèse, l'hydrogène semble avoir un rôle majeur dans le développement de bactéries qui le consomment via leur métabolisme, la matière organique présente dans les argilites étudiées étant très faiblement mobilisable. La réduction, par une activité bactérienne, des quantités d'hydrogène produites au sein d'un stockage par la corrosion des matériaux métalliques et la radiolyse de l'eau, serait un effet bénéfique au regard de la question clé du devenir des gaz au sein d'un stockage. Cet aspect favorable doit toutefois être mis en balance avec de potentiels détriments, en particulier en présence de biofilms, sur la corrosion des composants métalliques.



## RÉFÉRENCES

---

- Alcantara-Hernandez, R. J., Valenzuela-Encinas, C., Marsch, R., and Dendooven, L. (2009). "Respiratory and dissimilatory nitrate-reducing communities from an extreme saline alkaline soil of the former lake Texcoco (Mexico)," *Extremophiles* 13, 169-178.
- Andra (2005). "Dossier argile 2005 : tome évolution phénoménologique du stockage géologique " *Rapport Andra*.
- Andra (2009). "Stockage réversible profond : option de conception du stockage en formation géologique profonde," *Rapport Andra*.
- Appelo, C. A. J., and Postma, D. (2005). *Geochemistry, groundwater and pollution*.
- Arnarson, T. S., and Keil, R. G. (2000). "Mechanisms of pore water organic matter adsorption to montmorillonite," *Marine Chemistry* 71, 309-320.
- Azoulay, I., Rémazeilles, C., and Refait, P. (2012). "Determination of standard Gibbs free energy of formation of chukanovite and Pourbaix diagrams of iron in carbonated media," *Corrosion Science* 58, 229-236.
- Barbalat, M., Lanarde, L., Caron, D., Meyer, M., Vittonato, J., Castillon, F., Fontaine, S., and Refait, P. (2012). "Electrochemical study of the corrosion rate of carbon steel in soil: Evolution with time and determination of residual corrosion rates under cathodic protection," *Corrosion Science* 55, 246-253.
- Baeyens, B., and Bradbury, M. H. (2004). "Cation exchange capacity measurements on illite using the sodium and cesium isotope dilution technique: Effects of the index cation, electrolyte concentration and competition: Modeling," *Clay Clay Min.* 52, 421-431.
- Beaucaire, C., Michelot, J. L., Savoye, S., and Cabrera, J. (2008). "Groundwater characterisation and modelling of water-rock interaction in an argillaceous formation (Tournemire, France)," *Applied Geochemistry* 23, 2182-2197.
- Beech (2003). "Sulfate-reducing bacteria in biofilms on metallic materials and corrosion," *Microbiology Today* 30, 115-117.
- Beech, I. B., and Sunner, J. (2004). "Biocorrosion: towards understanding interactions between biofilms and metals," *Current Opinion in Biotechnology* 15, 181-186.
- Bensenouci, F. (2010). "Apport des traceurs naturels à la compréhension des transferts au sein des formations argileuses compactées," (Université Paris-Sud 11), p. 194.
- Bildstein, O., Trotignon, L., Perronnet, M., and Jullien, M. (2006). "Modelling iron-clay interactions in deep geological disposal conditions," *Phys. Chem. Earth* 31, 618-625.
- Blanc, P., Lassin, A., Piantone, P., Azaroual, M., Jacquemet, N., Fabbri, A., and Gaucher, E. C. (2012). "Thermoddem: A geochemical database focused on low temperature water/rock interactions and waste materials," *Applied Geochemistry* 27, 2107-2116.
- Blanchart, P., Faure, P., De Craen, M., Bruggeman, C., and Michels, R. (2012). "Experimental investigation on the role of kerogen and clay minerals in the formation of bitumen during the oxidation of Boom Clay," *Fuel* 97, 344-351.
- Blanchart, P., Faure, P., Bruggeman, C., De Craen, M., and Michels, R. (2012a). "In situ and laboratory investigation of the alteration of Boom Clay (Oligocene) at the air-geological barrier interface within the Mol underground facility (Belgium): Consequences on kerogen and bitumen compositions," *Applied Geochemistry* 27, 2476-2485.

- Blengino, J. M., Keddam, M., Labbe, J. P., and Robbiola, L. (1995). "Physico-chemical characterization of corrosion layers formed on iron in a sodium carbonate-bicarbonate containing environment," *Corrosion Science* 37, 621-643.
- Bonin, B. (1998). "Deep geological disposal in argillaceous formations: studies at the Tournemire test site," *J. Contam. Hydrol.* 35, 315-330.
- Bourdoiseau, J.-A., Jeannin, M., Rémazeilles, C., Sabot, R., and Refait, P. (2011). "The transformation of mackinawite into greigite studied by Raman spectroscopy," *Journal of Raman Spectroscopy* 42, 496-504.
- Bourdoiseau, J. A., Jeannin, M., Sabot, R., Rémazeilles, C., and Refait, P. (2008). "Characterisation of mackinawite by Raman spectroscopy: Effects of crystallisation, drying and oxidation," *Corrosion Science* 50, 3247-3255.
- Bradbury, M. H., and Baeyens, B. (2005). "Modelling the sorption of Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Eu(III), Am(III), Sn(IV), Th(IV), Np(V) and U(VI) on montmorillonite: Linear free energy relationships and estimates of surface binding constants for some selected heavy metals and actinides," *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 69, 875-892.
- Burger, E., Rebiscoul, D., Bruguier, F., Jublot, M., Lartigue, J. E., and Gin, S. (2013). "Impact of iron on nuclear glass alteration in geological repository conditions: A multiscale approach," *Applied Geochemistry* 31, 159-170.
- Burstein, G. T., and Davies, D. H. (1980). "The effects of anions on the behaviour of scratched iron electrodes in aqueous solutions," *Corrosion Science* 20, 1143-1155.
- Caillère, S., Henin, S., and Rautureau, M. (1982). *Minéralogies des argiles. 1-Structure et propriétés physico-chimiques* (Masson, Paris).
- Carlson, L., Karnland, O., Oversby, V. M., Rance, A. P., Smart, N. R., Snellman, M., Vähänen, M., and Werme, L. O. (2007). "Experimental studies of the interactions between anaerobically corroding iron and bentonite," *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 32, 334-345.
- Castaneda, H., and Benetton, X. D. (2008). "SRB-biofilm influence in active corrosion sites formed at the steel-electrolyte interface when exposed to artificial seawater conditions," *Corrosion Science* 50, 1169-1183.
- Charlet, L., and Tournassat, C. (2005). "Fe (II)-Na (I)-Ca (II) cation exchange on montmorillonite in chloride medium: evidence for preferential clay adsorption of chloride-Metal ion pairs in seawater," *Aquatic Geochemistry* 11, 115-137.
- Charpentier, D., Cathelineau, M., Mosser-Ruck, R., and Bruno, G. (2001). "Mineralogical evolution of argillites in dehydrated-oxidised zones: the example of the argillitic walls from Tournemire tunnel," *Comptes Rendus Acad. Sci. Ser II-A* 332, 601-607.
- Charpentier, D., Devineau, K., Mosser-Ruck, R., Cathelineau, M., and Villiéras, F. (2006). "Bentonite-iron interactions under alkaline condition: An experimental approach," *Applied Clay Science* 32, 1-13.
- C. Chautard, J-E. Lartigue, M. Libert, F. Marsal, L. De Windt (2012) An integrated experiment coupling iron/clay interactions with bacterial activity, *Procedia Chemistry* 7, 641-646
- C. Chautard, A. Ritt, M. Libert, L. De Windt (2013) Influence of hydrogen in the presence of organic matter on bacterial activity under radioactive waste disposal conditions. *Procedia Earth and Planetary Sciences* 7, 147-150
- Cheng, X. L., Ma, H. Y., Zhang, J. P., Chen, X., Chen, S. H., and Yang, H. Q. (1998). "Corrosion of Iron in Acid Solutions with Hydrogen Sulfide," *Corrosion* 54, 369-375.
- Chivot, J. (1999). "Les diagrammes E-pH révisés du système Fer-H<sub>2</sub>O en fonction de la température," (CEA/SCECF).
- Coble, P. G. (1996). "Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy," *Marine Chemistry* 51, 325-346.
- Cornell, R. M., and Schwertmann, U. (2004). "Products of Iron Metal Corrosion," in *The Iron Oxides* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA), pp. 491-508.
- Costerton, J. W., Geesey, G. G., and Cheng, K. J. (1978). "How bacteria stick," *Sci Am* 238, 86-95.

- Courdouan, A., Christl, I., Meylan, S., Wersin, P., and Kretzschmar, R. (2007a). "Characterization of dissolved organic matter in anoxic rock extracts and in situ pore water of the Opalinus Clay," *Applied Geochemistry* 22, 2926-2939.
- Courdouan, A., Christl, I., Meylan, S., Wersin, P., and Kretzschmar, R. (2007b). "Isolation and characterization of dissolved organic matter from the Callovo-Oxfordian formation," *Applied Geochemistry* 22, 1537-1548.
- Crolet, J.-L., Thevenot, N., and Nesic, S. (1998). "Role of conductive corrosion products in the protectiveness of corrosion layers," *Corrosion* 54, 194-203.
- Dauzères, A., Le Bescop, P., Sardini, P., and Coumes, C. C. D. (2010). "Physico-chemical investigation of clayey/cement-based materials interaction in the context of geological waste disposal: Experimental approach and results," *Cem. Concr. Res.* 40, 1327-1340.
- Dauzères, A., Maillet, A., Gaudin, A., Albani, A. E., and Vieillard, P. (2013). "Ten Years of Toarcian Argillite - Carbon Steel In Situ Interaction," *Procedia Earth and Planetary Science* 7, 195-198.
- de Combarieu, G., Barboux, P., and Minet, Y. (2007). "Iron corrosion in Callovo-Oxfordian argillite: From experiments to thermodynamic/kinetic modelling," *Phys. Chem. Earth* 32, 346-358.
- de Combarieu, G., Schlegel, M. L., Neff, D., Foy, E., Vantelon, D., Barboux, P., and Gin, S. (2011). "Glass-iron-clay interactions in a radioactive waste geological disposal: An integrated laboratory-scale experiment," *Applied Geochemistry* 26, 65-79.
- de Marsily, G. (1981). *Hydrogéologie quantitative* (Masson).
- Delay, J., Trouiller, A., and Lavanchy, J.-M. (2006). "Propriétés hydrodynamiques du Callovo-Oxfordien dans l'Est du bassin de Paris : comparaison des résultats obtenus selon différentes approches," *Comptes Rendus Geoscience* 338, 892-907.
- Deniau, I., Devol-Brown, I., Derenne, S., Behar, F., and Largeau, C. (2008). "Comparison of the bulk geochemical features and thermal reactivity of kerogens from Mol (Boom Clay), Bure (Callovo-Oxfordian argillite) and Tournemire (Toarcian shales) underground research laboratories," *Science of the Total Environment* 389, 475-485.
- Descostes, M., Beaucaire, C., and Vitorge, P. (2006). "Pyrite (FeS<sub>2</sub>) oxidation as a function of pH: A multitechnique approach," *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 70, A138.
- Descostes, M., Vitorge, P., and Beaucaire, C. (2004). "Pyrite dissolution in acidic media," *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 68, 4559-4569.
- Devol-Brown, I., Tinseau, E., Bartier, D., Mifsud, A., and Stammose, D. (2007). "Interaction of Tournemire argillite (Aveyron, France) with hyperalkaline fluids: Batch experiments performed with powdered and/or compact materials," *Phys. Chem. Earth* 32, 320-333.
- De Windt, L., Marsal, F., Tinseau, E., and Pellegrini, D. (2008). "Reactive transport modeling of geochemical interactions at a concrete/argillite interface, Tournemire site (France)," *Phys. Chem. Earth* 33, S295-S305.
- Dong, H., Fredrickson, J. K., Kennedy, D. W., Zachara, J. M., Kukkadapu, R. K., and Onstott, T. C. (2000). "Mineral transformations associated with the microbial reduction of magnetite," *Chem. Geol.* 169, 299-318.
- Drouin, S. (2007). *Rôle des argiles dans la préservation et la fossilisation de la matière organique pétrolière*.
- Duckworth, O. W., and Martin, S. T. (2004). "Role of molecular oxygen in the dissolution of siderite and rhodochrosite," *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 68, 607-621.
- Durand, B. (1980). *Kerogen: Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks* (Éditions Technip).
- El Hajj, H., Abdelouas, A., Grambow, B., Martin, C., and Dion, M. (2010). "Microbial corrosion of P235GH steel under geological conditions," *Phys. Chem. Earth* 35, 248-253.
- Elie, M., Faure, P., Michels, R., Landais, P., and Griffault, L. (2000). "Natural and laboratory oxidation of low-organic-carbon-content sediments: Comparison of chemical changes in hydrocarbons," *Energy & Fuels* 14, 854-861.

- Elie, M., Faure, P., Michels, R., Landais, P., Griffault, L., Mansuy, L., and Martinez, L. (2004). "Effects of water-cement solutions on the composition of organic compounds leached from oxidized Callovo-Oxfordian argillaceous sediment," *Applied Clay Science* 26, 309-323.
- Esnault, L., Jullien, M., Mustin, C., Bildstein, O., and Libert, M. (2011). "Metallic corrosion processes reactivation sustained by iron-reducing bacteria: Implication on long-term stability of protective layers," *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 36, 1624-1629.
- Esnault, L., Libert, M., Bildstein, O., and Jullien, M. (2010). "Clay-Iron Reducing Bacteria interaction in deep geological environment: experimental and modeling approach," *Water-Rock Interaction* 13 13, 939-942.
- Esnault, L., Libert, M., Jullien, M., and Mustin, C. (2009). "Availability of nutrient sources for bacterial development in deep clay environments," *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 73, A338-A338.
- Faure, P., and Landais, P. (2000). "Evidence for clay minerals catalytic effects during low-temperature air oxidation of n-alkanes," *Fuel* 79, 1751-1756.
- Faure, P., and Peiffert, C. (2007). "Lixiviation of argillaceous rocks: Impact of oxidation degree states on organic compound mobilization," *Fuel* 86, 426-433.
- Faure, P., Schlepp, L., Burkle-Vitzthum, V., and Elie, M. (2003). "Low temperature air oxidation of n-alkanes in the presence of Na-smectite☆" *Fuel* 82, 1751-1762.
- Fell, V. (2005). "Fiskerton: Scientific analysis of corrosion layers on archaeological iron artefacts and from experimental iron samples buried for up to 18 months," edited by i. r. English Heritage Center for Archaeology.
- Fell, V., and Williams, J. (2004). "Monitoring of archaeological and experimental iron at Fiskerton," *Metal04 Canberra, Australia*.
- Feugeas, F., Magnin, J. P., Cornet, A., and Rameau, J. J. (1997). "Corrosion influencée par les micro-organismes : influence du biofilm sur la corrosion des aciers, techniques et résultats récents," *J. Phys. III France* 7, 631-663.
- Foct, F., and Gras, J.-M. (2003). "Semi-empirical model for carbon steel corrosion in long term geological nuclear waste disposal," *Prediction of long term corrosion behaviour in Nuclear Wastes System. 2003. Cadarache, France: European Federation of Corrosion*.
- Gales, G., Libert, M. F., Sellier, R., Cournac, L., Chapon, V., and Heulin, T. (2004). "Molecular hydrogen from water radiolysis as an energy source for bacterial growth in a basin containing irradiating waste," *Fems Microbiology Letters* 240, 155-162.
- Gaudin, A., Gaboreau, S., Tinsseau, E., Bartier, D., Petit, S., Grauby, O., Foct, F., and Beaufort, D. (2009). "Mineralogical reactions in the Tournemire argillite after in-situ interaction with steels," *Applied Clay Science* 43, 196-207.
- Guillaume D., Neaman A., Cathelineau M., Mosser-Ruck R., Peiffert C., Abdelmoula M., Dubessy J., Villieras F., and N., M. (2004). "Experimental study of the transformation of smectite at 80 and 300 degrees C in the presence of Fe oxides," *Clay minerals* 39(1), 17:34.
- Herrera, L. K., and Videla, H. A. (2009). "Role of iron-reducing bacteria in corrosion and protection of carbon steel," *International Biodeterioration & Biodegradation* 63, 891-895.
- Heuer, J. K., and Stubbins, J. F. (1999). "An XPS characterization of FeCO<sub>3</sub> films from CO<sub>2</sub> corrosion," *Corrosion Science* 41, 1231-1243.
- Haouari, O., Fardeau, M. L., Cayol, J. L., Fauque, G., Casiot, C., Elbaz-Poulichet, F., Hamdi, M., and Ollivier, B. (2008). "Thermodesulfovibrio hydrogeniphilus sp nov., a new thermophilic sulphate-reducing bacterium isolated from a Tunisian hot spring," *Systematic and Applied Microbiology* 31, 38-42.
- IRSN (2005). "Avis de l'Institut de radioprotection et de sûreté nucléaire sur le dossier Argile 2005 - Rapport DSU n°106."
- Jeannin, M., Calonnec, D., Sabot, R., and Refait, P. (2010). "Role of a clay sediment deposit on the corrosion of carbon steel in 0.58 mol/L NaCl solutions," *Corrosion Science* 52, 2026-2034.

- Jeannin, M., Calonnec, D., Sabot, R., and Refait, P. (2011). "Role of a clay sediment deposit on the passivity of carbon steel in 0.1M NaHCO<sub>3</sub> solutions," *Electrochimica Acta* 56, 1466-1475.
- Jeanthon, C., Reysenbach, A. L., Lharidon, S., Gambacorta, A., Pace, N. R., Glenat, P., and Prieur, D. (1995). "Thermotoga Subterranea Sp-Nov, a New Thermophilic Bacterium Isolated from a Continental Oil-Reservoir," *Archives of Microbiology* 164, 91-97.
- Kaiser, K., Kaupenjohann, M., and Zech, W. (2001). "Sorption of dissolved organic carbon in soils: effects of soil sample storage, soil-to-solution ratio, and temperature," *Geoderma* 99, 317-328.
- Kalbitz, K., Schmerwitz, J., Schwesig, D., and Matzner, E. (2003). "Biodegradation of soil-derived dissolved organic matter as related to its properties," *Geoderma* 113, 273-291.
- Keil, R. G., Montluçon, D. B., Prahl, F. G., and Hedges, J. I. (1994). "Sorptive preservation of labile organic matter in marine sediments," *Nature* 370, 549-552.
- Kostka, J. E., and Nealson, K. H. (1998). "Isolation cultivation and characterization of iron- and manganese-reducing bacteria," in *Techniques in Microbial Ecology*, pp. 58-78.
- Landolt, D. (1993). *Corrosion et chimie des surfaces des métaux* (Presses Polytechniques et Universitaires Romandes).
- Langumier, M., Sabot, R., Sablé, S., Jeannin, M., Dheilly, A., Lanneluc, I., and Refait, P. (2010). "Marine corrosion of steel: Role of interactions between sulphated green rust and sulphate reducing bacteria," *Corrosion marine des aciers: rôle des interactions rouille verte sulfatée/bactéries sulfato-réductrices* 98, 81-89.
- Langumier, M., Sabot, R., Obame-Ndong, R., Jeannin, M., Sablé, S., and Refait, P. (2009). "Formation of Fe(III)-containing mackinawite from hydroxysulphate green rust by sulphate reducing bacteria," *Corrosion Science* 51, 2694-2702.
- Lantenois, S. (2003). "Réactivité fer métal/smectites en milieu hydraté à 80°C," (Université d'Orléans, Ecole Doctorale Sciences et Technologies ), p. 188.
- Lantenois, S., Lanson, B., Muller, F., Bauer, A., Jullien, M., and Plancon, A. (2005). "Experimental study of smectite interaction with metal Fe at low temperature: 1. Smectite destabilization," *Clay Clay Min.* 53, 597-612.
- Lee, A. K., and Newman, D. K. (2003). "Microbial iron respiration: impacts on corrosion processes," *Applied Microbiology and Biotechnology* 62, 134-139.
- Lee, T. R., and Wilkin, R. T. (2010). "Iron hydroxy carbonate formation in zerovalent iron permeable reactive barriers: Characterization and evaluation of phase stability," *J. Contam. Hydrol.* 116, 47-57.
- Lee, W., and Characklis, W. G. (1993). "Corrosion of mild steel under anaerobic biofilm," *Corrosion* 49, 186-199.
- Legrand, L., Savoye, S., Chausse, A., and Messina, R. (2000). "Study of oxidation products formed on iron in solutions containing bicarbonate/carbonate," *Electrochimica Acta* 46, 111-117.
- Libert, M., Bildstein, O., Esnault, L., Jullien, M., and Sellier, R. (2011). "Molecular hydrogen: An abundant energy source for bacterial activity in nuclear waste repositories," *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 36, 1616-1623.
- Linnenbom, V. J. (1958). "The Reaction between Iron and Water in the Absence of Oxygen," *Journal of The Electrochemical Society* 105, 322-324.
- Little, B., and Wagner, P. (1996). "An overview of microbiologically influenced corrosion of metals and alloys used in the storage of nuclear wastes," *Canadian Journal of Microbiology* 42, 367-374.
- Lu, C., Samper, J., Fritz, B., Clement, A., and Montenegro, L. (2011). "Interactions of corrosion products and bentonite: An extended multicomponent reactive transport model," *Phys. Chem. Earth* 36, 1661-1668.
- Marchal, R. (1999). "Rôle des bactéries sulfurogènes dans la corrosion du fer," *Oil and Gas Science and Technology - Revues de l'IFP* 54, 649-659.

- Martin, F. A., Bataillon, C., and Schlegel, M. L. (2008). "Corrosion of iron and low alloyed steel within a water saturated brick of clay under anaerobic deep geological disposal conditions: An integrated experiment," *Journal of Nuclear Materials* 379, 80-90.
- Martins, M., Faleiro, M. L., Chaves, S., Tenreiro, R., and Costa, M. C. (2010). "Effect of uranium (VI) on two sulphate-reducing bacteria cultures from a uranium mine site," *Science of the Total Environment* 408, 2621-2628.
- Marty, N. C. M., Fritz, B., Clément, A., and Michau, N. (2010). "Modelling the long term alteration of the engineered bentonite barrier in an underground radioactive waste repository," *Applied Clay Science* 47, 82-90.
- Matthiesen, H., Gregory, D., Jensen, P., and Sørensen, B. (2004a). "Environmental monitoring at Nydam, a waterlogged site with weapon sacrifices from the Danish Iron age. I: A comparison of methods used and results from undisturbed conditions," *Journal of Wetland Archaeology* 4, 55-74.
- Matthiesen, H., Hilbert, L. R., Gregory, D., and Soerensen, B. (2004b). "Long term corrosion of iron at the waterlogged site Nydam in Denmark: studies of environment, archaeological artefacts, and modern analogues," in *Prediction of long term corrosion behaviour in nuclear waste systems*, edited by ANDRA (Nice), pp. 114-127.
- Mauclaire, L., McKenzie, J. A., Schwyn, B., and Bossart, P. (2007). "Detection and cultivation of indigenous microorganisms in Mesozoic claystone core samples from the Opalinus Clay Formation (Mont Terri Rock Laboratory)," *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 32, 232-240.
- Mehanna, M., Basseguy, R., Delia, M. L., and Bergel, A. (2009). "Role of direct microbial electron transfer in corrosion of steels," *Electrochemistry Communications* 11, 568-571.
- Meunier, A. (2003). *Argiles* (Contemporary publishing international-GB science publisher).
- Miranda, E., Bethencourt, M., Botana, F. J., Cano, M. J., Sánchez-Amaya, J. M., Corzo, A., de Lomas, J. G., Fardeau, M. L., and Ollivier, B. (2006). "Biocorrosion of carbon steel alloys by an hydrogenotrophic sulfate-reducing bacterium *Desulfovibrio capillatus* isolated from a Mexican oil field separator," *Corrosion Science* 48, 2417-2431.
- Missana, T., Garcia-Gutierrez, M., and Alonso, U. (2008). "Sorption of strontium onto illite/smectite mixed clays," *Phys. Chem. Earth* 33, S156-S162.
- Misawa, T., Hashimoto, K., and Shimodaira, S. (1974). "The mechanism of formation of iron oxide and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperature," *Corrosion Science* 14, 131-149.
- Mori, K., Tsurumaru, H., and Harayama, S. (2010). "Iron corrosion activity of anaerobic hydrogen-consuming microorganisms isolated from oil facilities," *Journal of Bioscience and Bioengineering* 110, 426-430.
- Motamedi, M., Karland, O., and Pedersen, K. (1996). "Survival of sulfate reducing bacteria at different water activities in compacted bentonite," *Fems Microbiology Letters* 141, 83-87.
- Motamedi, M., and Pedersen, K. (1998). "*Desulfovibrio aespoensis* sp. nov., a mesophilic sulfate-reducing bacterium from deep groundwater at Aspo hard rock laboratory, Sweden," *International Journal of Systematic Bacteriology* 48, 311-315.
- Neff, D. (2003). "Apport des analogues archéologiques à l'estimation des vitesses moyennes et à l'étude des mécanismes de corrosion à très long terme des aciers non alliés dans les sols," in *Sciences Mécaniques pour l'Ingénieur* (Université de Technologie de Compiègne, Compiègne), p. 360.
- Neff, D., Dillmann, P., Bellot-Gurlet, L., and Beranger, G. (2005). "Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: characterisation of the corrosion system," *Corrosion Science* 47, 515-535.
- Neff, D., Dillmann, P., Descostes, M., and Beranger, G. (2006). "Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: Estimation of the average corrosion rates involving analytical techniques and thermodynamic calculations," *Corrosion Science* 48, 2947-2970.
- Neff, D., Reguer, S., Bellot-Gurlet, L., Dillmann, P., and Bertholon, R. (2004). "Structural characterization of corrosion products on archaeological iron: An integrated analytical approach to establish corrosion forms," *Journal of Raman Spectroscopy* 35, 739-745.



- Neff, D., Saheb, M., Monnier, J., Perrin, S., Descostes, M., L'Hostis, V., Crusset, D., Millard, A., and Dillmann, P. (2010). "A review of the archaeological analogue approaches to predict the long-term corrosion behaviour of carbon steel overpack and reinforced concrete structures in the French disposal systems," *Journal of Nuclear Materials* 402, 196-205.
- Obuekwe, C. O., Westlake, D.W.S., Plambeck, J.A., Cook, F.D. (1981). "CORROSION OF MILD STEEL IN CULTURES OF FERRIC IRON REDUCING BACTERIUM ISOLATED FROM CRUDE OIL - 1. POLARIZATION CHARACTERISTICS" *Corrosion* 37, 461-467. .
- Oyama, T., and Chigira, M. (2000). "Weathering rate of mudstone and tuff on old unlined tunnel walls," *Eng. Geol.* 55, 15-27.
- Palandri, J. L., Kharaka, Y. K., National, G. S., and Laboratory, E. T. (2004). *A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling* (U.S. Dept. of the Interior, U.S. Geological Survey, Menlo Park, Calif.).
- Panak, P., Hard, B. C., Pietzsch, K., Kutschke, S., Röske, K., Selenska-Pobell, S., Bernhard, G., and Nitsche, H. (1998). "Bacteria from uranium mining waste pile: interactions with U(VI)," *Journal of Alloys and Compounds* 271-273, 262-266.
- Papillon, F., Jullien, M., and Bataillon, C. (2001). "Carbon steel behaviour in compacted clay : two long term tests for corrosion prediction " *Prediction of long term corrosion, behaviour in nuclear waste systems*; EFC Publications, FERON D., Mac DONALD D.D. Eds. , 439-454.
- Patriarche, D., Ledoux, E., Simon-Coincon, R., Michelot, J. L., and Cabrera, J. (2004). "Characterization and modeling of diffusion process for mass transport through the Tournemire argillites (Aveyron, France)," *Applied Clay Science* 26, 109-122.
- Pedersen, K. (1993). "THE DEEP SUBTERRANEAN BIOSPHERE," *Earth-Science Reviews* 34, 243-260.
- Pedersen, K. (1997). "Microbial life in deep granitic rock," *Fems Microbiology Reviews* 20, 399-414.
- Pedersen, K. (2000). "Exploration of deep intraterrestrial microbial life: current perspectives," *Fems Microbiology Letters* 185, 9-16.
- Pedersen, K., Arlinger, J., Hallbeck, L., and Pettersson, C. (1996). "Diversity and distribution of subterranean bacteria in groundwater at Oklo in Gabon, Africa, as determined by 16S rRNA gene sequencing," *Molecular Ecology* 5, 427-436.
- Pekov, I. V., Perchiazzi, N., Merlino, S., Kalachev, V. N., Merlini, M., and Zadov, A. E. (2007). "Chukanovite,  $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ , a new mineral from the weathered iron meteorite Dronino," *European Journal of Mineralogy* 19, 891-898.
- Pelmont, J. (1993). *Bactéries et environnement: Adaptations physiologiques* (Presses Universitaires de Grenoble).
- Peña, J., Torres, E., Turrero, M. J., Escribano, A., and Martín, P. L. (2008). "Kinetic modelling of the attenuation of carbon steel canister corrosion due to diffusive transport through corrosion product layers," *Corrosion Science* 50, 2197-2204.
- Perronnet, M., Jullien, M., Villieras, F., Raynal, J., Bonnin, D., and Bruno, G. (2008). "Evidence of a critical content in Fe(0) on FoCa7 bentonite reactivity at 80 °C," *Applied Clay Science* 38, 187-202.
- Platts N., Blackwood D.J., Naish C.C., 1994, Anaerobic oxidation of carbon steel in granitic groundwaters: A review of the relevant literature, SKB Technical Report 94-01,
- Potekhina, J. S., Sherisheva, N. G., Povetkina, L. P., Pospelov, A. P., Rakitina, T. A., Warnecke, F., and Gottschalk, G. (1999). "Role of microorganisms in corrosion inhibition of metals in aquatic habitats," *Applied Microbiology and Biotechnology* 52, 639-646.
- Poulain, S. (2006). "Caractérisation microbiologique de l'argile à Opalinus du Mont Terri et de l'argilite du Callovo-Oxfordien de Meuse/Haute-Marne" in *Thèse doctorat : Sciences chimiques. CNAB : Bordeaux 1*.
- Poulain, S., Sergeant, C., Simonoff, M., Le Marrec, C., and Altmann, S. (2008). "Microbial Investigations in Opalinus Clay, an Argillaceous Formation under Evaluation as a Potential Host Rock for a Radioactive Waste Repository," *Geomicrobiology Journal* 25, 240-249.
- Prêt, D. (2006). "Nouvelles méthodes quantitatives de cartographie de la minéralogie et de la porosité dans les matériaux argileux," (Atelier de reproduction des thèses).
- Refait, P., Bourdoiseau, J. A., Jeannin, M., Nguyen, D. D., Romaine, A., and Sabot, R. (2012). "Electrochemical formation of carbonated corrosion products on carbon steel in deaerated solutions," *Electrochimica Acta* 79, 210-217.



- Refait, P., Nguyen, D. D., Jeannin, M., Sable, S., Langumier, M., and Sabot, R. (2011). "Electrochemical formation of green rusts in deaerated seawater-like solutions," *Electrochimica Acta* 56, 6481-6488.
- Remazeilles, C., Neff, D., Kergourlay, F., Foy, E., Conforto, E., Guilminot, E., Reguer, S., Refait, P., and Dillmann, P. (2009). "Mechanisms of long-term anaerobic corrosion of iron archaeological artefacts in seawater," *Corrosion Science* 51, 2932-2941.
- Rickard, D., and Luther, G. W. (2007). "Chemistry of Iron Sulfides," *Chemical Reviews* 107, 514-562.
- Rivard, C., Montargès-Pelletier, E., Vantelon, D., Pelletier, M., Karunakaran, C., Michot, L., Villieras, F., and Michau, N. (2013a). "Combination of multi-scale and multi-edge X-ray spectroscopy for investigating the products obtained from the interaction between kaolinite and metallic iron in anoxic conditions at 90 °C," *Phys Chem Minerals* 40, 115-132.
- Rivard, C., Pelletier, M., Michau, N., Razafitianamaharavo, A., Bihannic, I., Abdelmoula, M., Ghanbaja, J., and Villières, F. (2013b). "Berthierine-like mineral formation and stability during the interaction of kaolinite with metallic iron at 90 °C under anoxic and oxic conditions," *American Mineralogist* 98, 163-180.
- Rivkina, E. M., Friedmann, E. I., McKay, C. P., and Gilichinsky, D. A. (2000). "Metabolic activity of permafrost bacteria below the freezing point," *Applied and Environmental Microbiology* 66, 3230-3233.
- Rickard, D., and Luther, G. W. (2007). "Chemistry of Iron Sulfides," *Chemical Reviews* 107, 514-562.
- Rozalén, M. L., Huertas, F. J., Brady, P. V., Cama, J., García-Palma, S., and Linares, J. (2008). "Experimental study of the effect of pH on the kinetics of montmorillonite dissolution at 25°C," *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 72, 4224-4253.
- Saheb, M. (2009). "Les analogues archéologiques ferreux pour la compréhension des mécanismes de corrosion multiséculaire en milieu anoxique," in *Chimie et Sciences des matériaux* (Université Paris VI), p. 282.
- Saheb, M., Berger, P., Rimbault, L., Neff, D., and Dillmann, P. (2012). "Investigation of iron long-term corrosion mechanisms in anoxic media using deuterium tracing," *Journal of Nuclear Materials* 423, 61-66.
- Saheb, M., Neff, D., Bataillon, C., Foy, E., and Dillmann, P. (2011). "Copper tracing to determine the micrometric electronic properties of a thick ferrous corrosion layer formed in an anoxic medium," *Corrosion Science* 53, 2201-2207.
- Saheb, M., Neff, D., Demory, J., Foy, E., and Dillmann, P. (2010). "Characterisation of corrosion layers formed on ferrous artefacts buried in anoxic media," *Corrosion Engineering Science and Technology* 45, 381-387.
- Saheb, M., Neff, D., Dillmann, P., Matthiesen, H., and Foy, E. (2008). "Long-term corrosion behaviour of low-carbon steel in anoxic environment: Characterisation of archaeological artefacts," *Journal of Nuclear Materials* 379, 118-123.
- Sammartino, S., Bouchet, A., Prêt, D., Parneix, J. C., and Tevissen, E. (2003). "Spatial distribution of porosity and minerals in clay rocks from the Callovo-Oxfordian formation (Meuse/Haute-Marne, Eastern France)—implications on ionic species diffusion and rock sorption capability," *Applied Clay Science* 23, 157-166.
- Samper, J., Lu, C., and Montenegro, L. (2008). "Reactive transport model of interactions of corrosion products and bentonite," *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 33, S306-S316.
- Satterberg, J., Arnarson, T. S., Lessard, E. J., and Keil, R. G. (2003). "Sorption of organic matter from four phytoplankton species to montmorillonite, chlorite and kaolinite in seawater," *Marine Chemistry* 81, 11-18.
- Savage, D., Watson, C., Benbow, S., and Wilson, J. (2010). "Modelling iron-bentonite interactions," *Applied Clay Science* 47, 91-98.
- Savoye, S., Legrand, L., Sagon, G., Lecomte, S., Chausse, A., Messina, R., and Toulhoat, P. (2001). "Experimental investigations on iron corrosion products formed in bicarbonate/carbonate-containing solutions at 90°C," *Corrosion Science* 43, 2049-2064.
- Schäfer, T., Claret, F., Bauer, A., Griffault, L., Ferrage, E., and Lanson, B. (2003). "Natural organic matter (NOM)-clay association and impact on Callovo-Oxfordian clay stability in high alkaline Solution: Spectromicroscopic evidence," *Journal De Physique Iv* 104, 413-416.

- Schlegel, M. L., Bataillon, C., Benhamida, K., Blanc, C., Menut, D., and Lacour, J.-L. (2008). "Metal corrosion and argillite transformation at the water-saturated, high-temperature iron-clay interface: A microscopic-scale study," *Applied Geochemistry* 23, 2619-2633.
- Schlegel, M. L., Bataillon, C., Blanc, C., Prêt, D., and Foy, E. (2010). "Anodic Activation of Iron Corrosion in Clay Media under Water-Saturated Conditions at 90 °C: Characterization of the Corrosion Interface," *Environmental Science & Technology* 44, 1503-1508.
- Slobodkin, A. I., Jeanthon, C., L'Haridon, S., Nazina, T., Miroshnichenko, M., and Bonch-Osmolovskaya, E. (1999). "Dissimilatory reduction of Fe(III) by thermophilic bacteria and archaea in deep subsurface petroleum reservoirs of Western Siberia," *Current Microbiology* 39, 99-102.
- Soerensen, B., and Gregory, D. (1998). "In situ preservation of artifacts in Nydam Mose," in *Metal 98 conference on metals conservation*, edited by W. Mourey, and L. Robbiola (James and James, Draguignan-Figanières, France), pp. 94-99.
- Sollins, P., Homann, P., and Caldwell, B. A. (1996). "Stabilization and destabilization of soil organic matter: mechanisms and controls," *Geoderma* 74, 65-105.
- Stroes-Gascoyne, S., and Gascoyne, M. (1998). "The introduction of microbial nutrients into a nuclear waste disposal vault during excavation and operation," *Environmental Science & Technology* 32, 317-326.
- Stroes-Gascoyne, S., Schippers, A., Schwyn, B., Poulain, S., Sergeant, C., Simonoff, M., Le Marrec, C., Altmann, S., Nagaoka, T., Mauclaire, L., McKenzie, J., Daumas, S., Vinsot, A., Beaucaire, C., and Matray, J. M. (2007). "Microbial community analysis of Opalinus Clay drill core samples from the Mont Terri Underground Research Laboratory, Switzerland," *Geomicrobiology Journal* 24, 1-17.
- Stroes-Gascoyne, S., Sergeant, C., Schippers, A., Hamon, C. J., Nèble, S., Vesvres, M. H., Barsotti, V., Poulain, S., and Le Marrec, C. (2010). "Biogeochemical processes in a clay formation in situ experiment: Part D - Microbial analyses - Synthesis of results," *Applied Geochemistry* 26, 980-989.
- Tang, K., Baskaran, V., and Nemati, M. (2009). "Bacteria of the sulphur cycle: An overview of microbiology, biokinetics and their role in petroleum and mining industries," *Biochemical Engineering Journal* 44, 73-94.
- Tissot, B. P., and Welte, D. H. (1980). "Petroleum Formation and Occurrence. A new Approach to Oil and Gas Exploration," *Zeitschrift für allgemeine Mikrobiologie* 20, 428-428.
- Todar, K. (2006). *Textbook of bacteriology* (University of Wisconsin-Madison).
- Urios, L., Marsal, F., Pellegrini, D., and Magot, M. (2012). "Microbial diversity of the 180 million-year-old Toarcian argillite from Tournemire, France," *Applied Geochemistry* 27, 1442-1450.
- Tournassat, C., Gailhanou, H., Crouzet, C., Braibant, G., Gautier, A., and Gaucher, E. C. (2009). "Cation Exchange Selectivity Coefficient Values on Smectite and Mixed-Layer Illite/Smectite Minerals," *Soil Science Society of America Journal* 73, 928-942.
- Tremosa, J., Arcos, D., Matray, J. M., Bensenouci, F., Gaucher, E. C., and Tournassat, C. (2011). "Geochemical characterization and modelling of the Toarcian/Domerian porewater at the Tournemire underground research laboratory," *Applied Geochemistry* 27, 1442-1450.
- Turner, S., Pryer, K. M., Miao, V. P. W., and Palmer, J. D. (1999). "Investigating Deep Phylogenetic Relationships among Cyanobacteria and Plastids by Small Subunit rRNA Sequence Analysis1," *Journal of Eukaryotic Microbiology* 46, 327-338.
- Van der Lee, J., and De Windt, L. (2000). "Chess Tutorial and Cookbook. User's Manual," Technical Report LHM/RD/00/13, CIG., 96p.
- Van der Lee, J., De Windt, L., Lagneau, V., and Goblet, P. (2003). "Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC," *Computers & Geosciences* 29, 265-275.
- Vandenbroucke, M., and Largeau, C. (2007). "Kerogen origin, evolution and structure," *Organic Geochemistry* 38, 719-833.
- Videla, H. A., and Herrera, L. K. (2005). "Microbiologically influenced corrosion: looking to the future," *International Microbiology* 8(3), 169-180.

- Videla, H. A., and Herrera, L. K. (2009). "Understanding microbial inhibition of corrosion. A comprehensive overview," *International Biodeterioration & Biodegradation* 63, 896-900.
- Videm, K., and Dugstad, A. (1989). "Corrosion of carbon steel in an aqueous carbon dioxide environment," *Journal Name: Mater. Performance; (United States); Journal Volume: 28:4, Medium: X; Size: Pages: 46-50.*
- Wersin, P. (2003). "Geochemical modelling of bentonite porewater in high-level waste repositories," *J. Contam. Hydrol.* 61, 405-422.
- Wersin, P., Leupin, O., Mettler, S., Gaucher, E. C., Mäder, U., De Cannière, P., Vinsot, A., Gäbler, H., Kunimaro, T., and Kiho, K. (2011a). "Biogeochemical processes in a clay formation in situ experiment: Part A-Overview, experimental design and water data of an experiment in the Opalinus Clay at the Mont Terri Underground Research Laboratory, Switzerland," *Applied Geochemistry* 26, 931-953.
- Wersin, P., Stroes-Gascoyne, S., Pearson, F., Tournassat, C., Leupin, O., and Schwyn, B. (2011b). "Biogeochemical processes in a clay formation in situ experiment: Part G-Key interpretations and conclusions. Implications for repository safety," *Applied Geochemistry* 26, 1023-1034.
- West, J. M., McKinley, I. G., Stroes-Gascoyne, S., Keith-Roach, M. J., and Livens, F. R. (2002). "Microbial effects on waste repository materials," in *Radioactivity in the Environment* (Elsevier Science Ltd), pp. 255-277.
- Widdel, F., and Hansen, T. A. (1992). "Dissimilatory Sulfate- and Sulfur-Reducing Prokaryotes," in *The prokaryotes: a handbook on the biology of bacteria: ecophysiology, isolation, identification, applications*, edited by A. T. Balows, H.G. ; Dworkin, M. ; Harder, W. ; Schleifer, K.H. (Springer-Verlag), pp. 582-624
- Wilson, J., Cressey, G., Cressey, B., Cuadros, J., Ragnarsdottir, K. V., Savage, D., and Shibata, M. (2006a). "The effect of iron on montmorillonite stability. (II) Experimental investigation," *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 70, 323-336.
- Wilson, J., Savage, D., Cuadros, J., Shibata, M., and Ragnarsdottir, K. V. (2006b). "The effect of iron on montmorillonite stability. (I) Background and thermodynamic considerations," *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 70, 306-322.

## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1. Classification française des déchets radioactifs selon le Plan National de Gestion des Matières et Déchets Radioactifs (PNGMDR 2013-2015, <a href="http://www.asn.fr">www.asn.fr</a> ). ....	9
Figure 1.2. Colis primaire et colis de stockage pour les déchets HA (ANDRA, 2009). ....	10
Figure 1.3. Alvéole de stockage de déchets HA (ANDRA, 2009). ....	11
Figure 1.4. Evolution des conditions d'oxydo-réduction pendant le stockage (SAHEB, 2009). ....	12
Figure 2.1. Diagramme de Pourbaix du système Fe/H <sub>2</sub> O à 60 °C (concentration totale en fer 10 <sup>-5</sup> mol.L <sup>-1</sup> ). Les droites pointillées définissent le domaine de stabilité de l'eau (Hématite exclue). ....	24
Figure 2.2. Diagrammes de Pourbaix du système Fe/C/H <sub>2</sub> O à 60 °C (concentration totale en fer 10 <sup>-5</sup> mol.L <sup>-1</sup> et activité des carbonates 2.10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup> ). Les droites pointillées définissent le domaine de stabilité de l'eau (Hématite exclue). ....	25
Figure 2.3. Diagramme de Pourbaix du système Fe/S/H <sub>2</sub> O à 60 °C (concentration totale en fer et en soufre respectivement 10 <sup>-5</sup> mol.L <sup>-1</sup> et 10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup> ). Les droites pointillées définissent le domaine de stabilité de l'eau (Hématite exclue). ....	26
Figure 2.4. Cycle du soufre ....	31
Figure 2.5. Cycle du fer ....	32
Figure 2.6. Mécanisme de corrosion par les BSR (MORI ET AL., 2010) ....	33
Figure 2.7. Mécanismes de réduction du Fe <sup>(III)</sup> par les bactéries ferri-réductrices (Esnault, 2010) ....	35
Figure 2.8. Etapes de formation d'un biofilm ....	35
Figure 2.9. Section transversale d'un système de corrosion pour les pièces enfouies (NEFF, 2003) ....	37
Figure 2.10. Tétraèdre et couche tétraédrique ....	39
Figure 2.11. Octaèdre et couche octaédrique ....	39
Figure 2.12. Structure de la kaolinite ....	42
Figure 2.13. Structure de la smectite ....	42
Figure 2.14. Structure de l'illite ....	42
Figure 2.15. Schéma de la structure multi-échelle des argiles (DE MARSILY, 1981) ....	43
Figure 2.16. Eau libre, eau liée (DE MARSILY, 1981) ....	44
Figure 2.17. Sites d'adsorption et de complexation à la surface et en bordure des minéraux argileux (DE MARSILY, 1981) ....	45
Figure 2.18. Fractionnement de la matière organique (MOE, matière organique extractible ; MOD, matière organique dissoute ; FA, acide fulvique ; HA, acide humique) d'après (TISSOT AND WELTE, 1980) ....	47
Figure 2.19. Diagramme de Van Krevelen (DENIAU ET AL., 2008) ....	48
Figure 2.20. Proposition de mécanisme de déstabilisation des smectites riches en Fe(III), à gauche, et pauvres en Fe(III), à droite, à pH basique en présence de fer (Lantenais, 2003) ....	57
Figure 2.21. Bilan des transferts des éléments à l'interface fer/argilite du COX (SCHLEGEL ET AL., 2008) ....	58
Figure 3.1. Localisation du laboratoire souterrain de Tournemire ....	65
Figure 3.2. Plan des galeries du laboratoire souterrain de Tournemire et localisation des forages ....	66
Figure 3.3. Poudre de fer métal, taille maximale des particules 60 µm (MEB) (à gauche), observation du barreau (fer massif) en coupe transversale (à droite). ....	67
Figure 3.4. Prélèvement au piquage (cellule de percolation, figure 3.10), observation de l'état frais avant comptage (à gauche) et après coloration par la méthode de l'épifluorescence (à droite) ....	72
Figure 3.5. Flacon PTFE (Nalgène) de 90 mL utilisé pour les mises en contact ....	74
Figure 3.6. Flacon pénicilline à double entrée (ou réacteur), permettant les balayages gazeux afin de créer des atmosphères appropriées. ....	74

Figure 3.7. Carotte issue du forage MB3 à droite (hauteur 40 cm, diamètre 60 cm) et éprouvette constituée de deux demi-cylindres (diamètre 42 mm, hauteur 30 mm) simulant une fracture verticale avec un logement destiné à l'insertion d'un barreau de fer métal, à gauche. ....	77
Figure 3.8. Cellule de percolation connectée à la pompe de confinement, en fonctionnement .....	77
Figure 3.9. Détails des pièces de la cellule de percolation. La partie supérieure comprend le bâti et l'ensemble de confinement métallique contenant la membrane de confinement. La partie inférieure est constituée, de gauche à droite, du piston inférieur, du fritté d'entrée (disque blanc), de la membrane de confinement, du fritté de sortie (second disque blanc) et du piston de sortie. ...	78
Figure 3.10. Schéma de la cellule de percolation.....	78
Figure 3.11. Echantillon dans le lyophilisateur, à gauche (étape 6) et découpe du piston inférieur à droite (étape 7) .....	81
Figure 3.12. Echantillon avant réalisation des découpes grossières réalisées à la scie à fil, à gauche (étape 8) et échantillon non résiné avant découpes fines dans la BAG, à droite (étape 9).....	82
Figure 3.13. Détails des interfaces observées par les différentes techniques .....	83
Figure 3.14. Schéma de la méthodologie utilisée pour les analyses des interfaces (fer en noir, argilite en rose) au MEB, grossissement de plus en plus élevé en jaune, profil élémentaire d'évolution en vert et pointés en bleu (A) et exemple de spectre réalisé parallèlement à l'interface fer pulvérulent/argilite (cartographie MEB).....	84
Figure 3.15. Cellule Raman, dispositif permettant d'éviter l'oxydation des phases pendant les analyses Raman .....	85
Figure 3.16. Photographie du montage rasant de $\mu$ DRX (anode molybdène) .....	85
Figure 3.17. Réalisation de pointés parallèles à l'interface réalisé en montage rasant, à gauche et exemple de cliché de diffraction obtenu sur l'image plate en montage rasant, à droite .....	86
Figure 3.18. Diagramme de Pourbaix du système Fe/C/H <sub>2</sub> O calculé avec le code CHESS à 25 °C (concentration en fer totale : 10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup> et activité en carbonates : 0,1 mol.L <sup>-1</sup> ) (Hématite exclue).....	91
Figure 3.19. Diagramme de Pourbaix du système Fe/C/H <sub>2</sub> O calculé avec le code CHESS à 60 °C (concentration en fer totale : 10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup> et activité en carbonates : 0,1 mol.L <sup>-1</sup> ) (Hématite exclue).....	92
Figure 3.20. Diagramme de Pourbaix du système Fe/H <sub>2</sub> O à 60 °C réalisé avec la base de données Thermodynamique à gauche et la base de données EQ3/6, à droite (concentration totale fer 10 <sup>-5</sup> mol.L <sup>-1</sup> ) (Hématite exclue). ....	93
Figure 4.1. Localisation des prélèvements de solution en sortie de cellule et à l'interface fer pulvérulent/argilite. ....	99
Figure 4.2. Evolution du pH au cours de l'essai dans chaque cellule (la barre d'erreur correspond à la l'incertitude sur la mesure qui est de +/- 0,1 unité pH).....	100
Figure 4.3. Evolution de la concentration en fer au cours de l'essai dans chaque cellule (La barre d'erreur correspond à l'incertitude sur la mesure qui est de 10 %)). ....	100
Figure 4.4. Evolution des concentrations en sodium et chlorures mesurées en sortie de chacune des deux cellules. Le tracé noir correspond à la concentration en entrée respective de chaque élément dans l'eau synthétique. (La barre d'erreur correspond à l'incertitude sur la mesure qui est de 10 %)). ....	101
Figure 4.5. Evolution des concentrations en calcium, magnésium, strontium, et potassium mesurées en sortie de chaque cellule. Le tracé noir correspond à la concentration en entrée respective de chaque élément lorsqu'il compose l'eau synthétique. (La barre d'erreur correspond à l'incertitude sur la mesure qui est de 10 %). ....	102
Figure 4.6. Evolution de la concentration en sulfates mesurée en sortie de chaque cellule. Le tracé noir correspond à la concentration en sulfate en entrée de l'eau synthétique. (La barre d'erreur correspond à l'incertitude sur la mesure qui est de 10 %). ....	103
Figure 4.7. Evolution de la concentration en fer (a) et pH (b) mesurés à l'interface fer pulvérulent/argilite dans chacune des deux cellules (La barre d'erreur correspond à l'incertitude sur la mesure qui est de 10 % pour les concentrations et +/- 0,1 unité pH). ..	103
Figure 4.8. Evolution de la population bactérienne dans la cellule biotique pendant l'essai et observation de bactéries avant (A) et après (B) coloration par la méthode de l'épifluorescence.....	105
Figure 4.9. Résultats PCR des prélèvements effectués à l'interface poudre de fer/argile avant arrêt définitif des cellules de percolation (PC1, prélèvement cellule biotique ; PC2, prélèvement cellule abiotique) (Détails du gel d'électrophorèse, agarose 0,8 %, migration à 100 V pendant 30 minutes, marqueur 2-Log DNA Ladder New England Biolabs) .....	106
Figure 4.10. Evolution de la concentration en hydrogène, sulfates et bactéries dans les séries 1 (a) et 2 (b), moyenne de trois répliquats, en conditions biotiques (B) et abiotiques (A). Aucune mesure d'hydrogène dans les témoins n'a été réalisée à 6 jours pour les séries 1 et 2. Aucune mesure de sulfates n'a été réalisée dans les expérimentations biotiques et abiotiques à 6 jours pour les séries 1 et 2. ....	108
Figure 4.11. Diffractogramme aux rayons X de l'argilite de Tournemire saine, non perturbée (montage rasant, anode au molybdène, Mo K $\alpha$ , $\lambda$ = 0,7321) (Illite : fiche JCPDS 09-0334, Kaolinite : JCPDS 74-1784, Calcite: fiche JCPDS 05-0586, Pyrite: fiche JCPDS 46-1045, Quartz: fiche JCPDS 46-1045). ....	111
Figure 4.12. Reconstruction en trois dimensions des échantillons de chaque cellule, cellule biotique à gauche et cellule abiotique à droite, après seuillage des niveaux de gris de chaque image obtenue par tomographie aux rayons X (logiciel de reconstruction Avizo) .....	112
Figure 4.13. Localisation de l'interface observée, coupe longitudinale, avec et sans bactéries, interface fer massif/argilite, en présence ou non de fissures.....	113
Figure 4.14. Observation macroscopique de l'interface, coupe transversale (cellule 2) après découpe à la scie à fil après 400 jours d'expérimentations .....	113

Figure 4.15. Observation du fer pulvérulent après 400 jours d'expérimentation en fonction de la distance à l'interface .....	114
Figure 4.16. Spectre Raman et localisation de la magnétite (pointé bleu).....	115
Figure 4.17. Spectre Raman et localisation de la chukanovite (pointé bleu). ....	115
Figure 4.18. Diffractogramme de rayons X de la magnétite (montage en mode rasant, anode au molybdène, Mo $\alpha$ , $\lambda = 0,7321$ ) et localisation du pointé DRX parallèle à l'interface, dans la zone fer (Magnétite : fiche JCPDS 19-0629, fer : fiche JCPDS 06-0696). ..	116
Figure 4.19. Graphique schématique représentant la présence relative de chaque phase dans la zone fer en fonction de l'interface (interface fer pulvérulent/argilite localisée à 10 mm) réalisé grâce aux observations Raman et MEB. ....	116
Figure 4.20. Photographies MEB de la poudre de fer après broyage et recouvrement or/palladium, spectres ponctuels MEB-EDS associés permettant de mettre en évidence la présence de bactéries. ....	117
Figure 4.21. Photographie MEB et cartographie MEB/EDS élémentaire du carbone et du calcium de l'interface fer pulvérulent en bas, argilite en haut et localisation des aires d'analyse DRX. ....	118
Figure 4.22. Cartographie MEB/EDS du calcium de l'interface fer pulvérulent/argilite, profil élémentaire moyenné du calcium (% atomique normé, en orange) superposé en fonction de la distance à l'interface. La teneur en calcium représente la valeur moyennée parallèlement à l'interface. (la cartographie a subi une rotation de 90 ° C par rapport à la figure 4.21). ....	119
Figure 4.23. Photographie MEB et cartographies MEB/EDS élémentaires du carbone et du calcium de l'interface fer pulvérulent en bas, argilite en haut, au croisement de deux fissures.....	119
Figure 4.24. Diffractogramme de rayons X, (montage rasant, anode au molybdène, Mo $\alpha$ , $\lambda = 0,7321$ ) (Calcite : fiche JCPDS 05-0586, Fer : fiche JCPDS 06-0696, Illite : fiche JCPDS 09-0334, Pyrite : fiche JCPDS 46-1045, Quartz : fiche JCPDS 46-1045), pointé 1 en rouge zone appauvrie en calcium, pointé 2 en noir zone non perturbée. ....	120
Figure 4.25. Photographie MEB et cartographies MEB/EDS élémentaires du fer, du potassium, de la silice et de l'aluminium de l'interface fer pulvérulent en bas, argilite en haut. ....	121
Figure 4.26. Cartographies élémentaires MEB-EDS de l'interface fer pulvérulent/argilite et évolution des profils élémentaires moyennés (pourcentage atomique) en fonction de la distance à l'interface. ....	122
Figure 4.27. Fissure artificielle contenant du fer métal en poudre, photographie MEB en électrons secondaires et cartographie élémentaire du fer. ....	123
Figure 4.28. Visualisation de l'épaisseur de la fracture en bas (A) et en haut du cylindre d'argilite (B). ....	123
Figure 4.29. Schéma descriptif des observations faites à l'interface fer pulvérulent/argilite avec et sans bactéries (a) état initial, (b) corrosion du fer pulvérulent, (c) zoom sur la zone fer, (d) zoom sur l'argilite transformée.....	125
Figure 4.30. Localisation de l'interface observée, coupe longitudinale et transversale, avec et sans bactéries, interface fer massif/argilite .....	126
Figure 4.31. Cartographie élémentaire de l'interface fer massif/argilite (de haut à gauche à bas à droite, image SE, carbone, soufre, calcium, oxygène, silicium, fer, potassium, et aluminium. Les profils d'évolution élémentaire moyennés en pourcentage atomique sont superposés en rouge en fonction de la distance à l'interface (échelle : 20 $\mu$ m).....	126
Figure 4.32. Schéma de synthèse coupe longitudinale, interface fer massif/argilite.....	127
Figure 4.33. Etat de surface initial du barreau de fer massif présentant des copeaux, résidus de la préparation du barreau, coupe transversale .....	127
Figure 4.34. Mise en évidence de nodules de calcium à l'interface fer massif/argilite, Photographie MEB en électrons secondaires et cartographie élémentaire du fer et du calcium. ....	128
Figure 4.35. Schéma de synthèse, coupe longitudinale, interface fer massif/argilite, éléments majoritaires et localisation des pointés de $\mu$ DRX.....	129
Figure 4.36. Diffractogramme de rayons X (montage rasant, anode au molybdène, Mo- $\alpha$ , $\lambda = 0,7321$ ) (Chukanovite : fiche JCPDS 33-0650, Illite : fiche JCPDS 09-0334, Sidérite : fiche JCPDS 29-0696), pointé 1 .....	130
Figure 4.37. Diffractogramme de rayons X (montage rasant, anode au molybdène, Mo $\alpha$ , $\lambda = 0,7321$ ) (Calcite : fiche JCPDS 05-0586, Illite : fiche JCPDS 09-0334, Kaolinite : JCPDS 17-1784, Pyrite : fiche JCPDS 46-1045, Quartz : fiche JCPDS 46-1045, Sidérite : fiche JCPDS 29-0696), pointé 2.....	130
Figure 4.38. Schéma de synthèse, coupe longitudinale, interface fer massif/argilite, éléments et phases majoritaires.....	131
Figure 4.39. Photographie MEB en électrons secondaires et cartographies élémentaires de l'interface fer massif/argilite (fer, aluminium, calcium, carbone, silicium, soufre et oxygène).....	132
Figure 4.40. Schéma de synthèse, coupe transversale, interface fer massif/argilite .....	132
Figure 4.41. Schéma de synthèse, coupe transversale, interface fer massif/argilite, faciès 1. ....	134
Figure 4.42. Localisation de l'interface observée, coupe transversale, avec bactéries seulement, interface fer massif/argilite.....	134
Figure 4.43. Interface fer massif/argilite, coupe transversale, cellule biotique en présence de bactéries, photographie MEB et cartographie élémentaire du fer, soufre, carbone, silice, oxygène et calcium.....	135
Figure 4.44. Schéma de synthèse, coupe transversale, interface fer massif/argilite, cellule biotique en présence de bactéries .....	136
Figure 4.45. Localisation des pointés EDS et des pointés $\mu$ DRX à l'interface fer massif/argilite, coupe transversale, cellule biotique, cartographie élémentaire du soufre et du fer .....	136



Figure 4.46. Diffractogramme aux rayons X (montage rasant, anode au molybdène, Mo K $\alpha$ , $\lambda = 0,7321$ ) (Calcite : fiche JCPDS 05-0586, Cronstedtite : JCPDS 72-1673, Illite : fiche JCPDS 09-0334, Mackinawite : fiche JCPDS 15-0037, Quartz : fiche JCPDS 46-1045, Sidérite : fiche JCPDS 29-0696), pointé 1 et 2 .....	137
Figure 4.47. Mise en évidence du liseré au microscope optique et localisation des pointés Raman (cellule Raman) .....	138
Figure 4.48. Spectres Raman, interface fer massif/argilite en présence de bactéries. ....	138
Figure 4.49. Schéma de synthèse, coupe transversale, interface fer massif/argilite, cellule biotique en présence de bactéries .....	139
Figure 4.50. Figure de corrosion par piqûre mise en relation avec la présence de sulfures, Photographie MEB, cartographie MEB/EDS élémentaire du fer, de la silice, de l'oxygène et du soufre .....	139
Figure 4.51. Schéma d'interprétation, comparaison des faciès 1 et faciès 2.....	140
Figure 4.52. Démarche pour l'obtention de photographies à distance connue de l'interface. ....	143
Figure 4.53. Photographie MEB initiale et de histogramme des niveaux de gris associés (nombre de pixel en fonction du niveau de la couleur comprise entre 0 et 256) .....	144
Figure 4.54. Images segmentées, de gauche à droite, porosité, produit de corrosion, fer .....	144
Figure 4.55. Image segmentée et filtrée (droite) pour mesure du périmètre (contour vert) (ici 0.77 mm) .....	144
Figure 4.56. Schémas d'une bille de fer corrodée et notations.....	145
Figure 4.57. Vitesse de corrosion moyenne obtenue par analyse d'image et mesure des épaisseurs équivalentes en fonction de la distance à l'interface.....	146
Figure 4.58. Estimation de la densité des milieux contenant du fer provenant de la corrosion du fer massif .....	147
Figure 4.59. Schéma descriptif des faciès observés à chacune des interfaces. ....	150
Figure 4.60. Localisation des faciès 1 et 2 au niveau de chaque cellule, à l'interface fer massif/argilite .....	151
Figure 5.1. Evolution des débits moyens expérimentaux (mesurés par différence de masse) (à gauche) et de la conductivité hydraulique globale de l'ensemble du système (à droite) au cours du temps de chaque cellule de percolation .....	159
Figure 5.2. Maillage de la simulation des phénomènes de transport. L'interface est située à $x = 1$ cm. ....	160
Figure 5.3. Evolution de la concentration en traceur ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) au cours du temps en diffusion pure (pas de gradient de pression), sous condition aux limites de concentration imposée à gauche du domaine .....	162
Figure 5.4. Evolution en fonction du temps des débits mesurés (points) et des débits simulés dans la zone fissurée dans la zone argilite saine et total ainsi que de la conductivité hydraulique variable de la zone fissurée.....	163
Figure 5.5. Simulation en fonction du temps des champs de vitesses de Darcy dans le système expérimental (échelle de couleurs logarithmique).....	164
Figure 5.6. Evolution au cours du temps de la concentration en traceur non réactif en régime advectif (échelle logarithmique) ....	165
Figure 5.7. Evolution au cours du temps des débits mesurés (points) et des débits simulés dans la zone fissurée, dans la zone argilite saine et total ainsi que de la conductivité hydraulique variable de la zone fer .....	166
Figure 5.8. Simulation au cours du temps du champ de vitesse de Darcy dans le système expérimental (échelle logarithmique) .....	167
Figure 5.9. Evolution au cours du temps de la concentration en traceur non réactif en régime advectif (échelle logarithmique) ....	168
Figure 5.10. Faciès observés aux différentes interfaces avec et sans bactéries.....	169
Figure 5.11. Evolution des concentrations en sulfates, $\text{HS}^-$ et du pH.....	171
Figure 5.12. Evolution du pH et de la magnétite (à gauche) et de l'indice de saturation de la calcite strontiée au cours du temps..	172
Figure 5.13. Diagramme de Pourbaix du système $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}$ à $60^\circ\text{C}$ (concentration totale en fer $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ). Les droites pointillées définissent le domaine de stabilité de l'eau (Hématite exclue). ....	172
Figure 5.14. Evolution de la calcite strontiée ( $\text{Ca}_{0,975}\text{Sr}_{0,025}\text{CO}_3$ ) et de la concentration en calcium et strontium en solution.....	173
Figure 5.15. Evolution du pH et de la concentration en sulfate et $\text{CH}_2\text{O}$ au cours du temps.....	173
Figure 5.16. Diagramme de Pourbaix du système $\text{Fe}/\text{CO}_3/\text{H}_2\text{O}$ à $60^\circ\text{C}$ (concentration totale en fer $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et activité des carbonates $2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) réalisés avec CHESS. Les droites pointillées définissent les domaines de stabilité de l'eau (Hématite et sidérite exclue). ....	174
Figure 5.17. Evolution du pH, de la concentration en chukanovite et en calcite au cours du temps. ....	175
Figure 5.18. Evolution du pH en fonction de la phase secondaire considérée à l'équilibre (magnétite, chukanovite, l'hydroxyde de $\text{Fe}^{(II)}$ , sidérite et en l'absence de précipitation de phases secondaires). ....	176
Figure 5.19. Evolution du pH, de la concentration en chukanovite et magnétite au cours du temps (calculs à l'équilibre thermodynamique). ....	177
Figure 5.20. Evolution du pH, de la concentration en chukanovite, magnétite au cours du temps, les phases argileuses étant porteuses de sites de sorption (calculs à l'équilibre thermodynamique). ....	177
Figure 5.21. Evolution du pH, de la concentration en chukanovite et magnétite au cours du temps, les phases argileuses étant porteuses de sites de sorption (calculs sous contrôle cinétique). ....	178
Figure 5.22. Evolution du pH, de la concentration en chukanovite, magnétite, et sidérite au cours du temps, les phases argileuses étant porteuses de sites de sorption (calculs en cinétiques). ....	178



Figure 5.23. Diagramme de Pourbaix du système Fe/CO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O à 60 °C, réalisé avec CHESS et la base de données Thermoddem (Hématite exclue).....	179
Figure 5.24. Diagramme activité/pH à 60 °C, réalisé avec CHESS et la base de données Thermoddem pour une activité en fer de 10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup> (Hématite exclue). ....	180
Figure 5.25. Evolution du pH, de la concentration en chukanovite et sidérite au cours du temps, les phases argileuses n'étant pas porteuses de sites de sorption (calculs à l'équilibre). ....	180
Figure 5.26. Evolution du pH, de la concentration en chukanovite, sidérite au cours du temps, les phases argileuses n'étant pas porteuses de sites de sorption (calculs en cinétiques). ....	181
Figure 5.27. Maillage 1D de simulation des processus chimiques à l'interface fer pulvérulent/argilite, en gris la zone et l'unité chimique du fer et en marron la zone et unité chimique de l'argilite. L'interface est située à x = 1 cm. Les conditions aux limites sont situées en x = 0 (ligne rose) et x = 4 cm (ligne bleue).....	182
Figure 5.28. Localisation de l'échantillonnage permettant d'avoir accès à l'évolution simulée des percolats chimiques de la cellule de percolation.....	184
Figure 5.29. Evolution au cours du temps de la chimie des percolats en sortie de la cellule abiotique sans bactéries (les points représentent l'évolution chimique expérimentale et le trait plein l'évolution chimique simulée de chaque élément) .....	184
Figure 5.30. Evolution au cours du temps de la chimie des percolats en sortie de la cellule biotique avec bactéries (les points représentent l'évolution chimique expérimentale et le trait plein l'évolution chimique simulée de chaque élément) .....	185
Figure 5.31. Propagation progressive d'une perturbation alcaline modérée au sein de l'argilite, perturbation ralentie ou tamponnée par les protons de complexation de surface des phases argileuses.....	186
Figure 5.32. Evolution du pH des percolats sans complexation de surface.....	187
Figure 5.33. Evolution de l'hydrogène produit par la corrosion du fer, des sulfures totaux, des carbonates totaux et de la silice dans chaque cellule en fonction du temps. ....	187
Figure 5.34. Corrosion de la poudre de fer et précipitation des produits de corrosion en fin d'expérience en conditions abiotiques (400 jours).....	189
Figure 5.35. Evolution dans le temps de la corrosion du fer et de la précipitation des produits de corrosion dans la poudre de fer à proximité de l'interface avec l'argilite, dans la zone fer.....	189
Figure 5.36. Diagramme de Pourbaix du système Fe/C/H <sub>2</sub> O à 60 °C, réalisé avec CHESS et la base de données Thermoddem (les minéraux contenant du fer sont exclus).....	190
Figure 5.37. Diagramme activité/pH à 60 °C, réalisé avec CHESS et la base de données Thermoddem pour une activité en fer de 10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup> (Hématite exclue). ....	190
Figure 5.38. (A) Diagramme de Pourbaix à 60 °C [Si] = 10 <sup>-5</sup> mol.L <sup>-1</sup> , (B) Diagramme de Pourbaix à 60 °C [Si] = 10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup> réalisé avec CHESS et la base de données Thermoddem (Hématite exclue). ....	191
Figure 5.39. Corrosion de la poudre de fer métal et précipitation des produits de corrosion en fin d'expérience, dans la cellule biotique (400 jours).....	192
Figure 5.40. Diagramme activité/pH à 60 °C, réalisé avec CHESS et la base de données Thermoddem pour une activité en fer de 10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup> et une activité en sulfure de 10 <sup>-5</sup> mol.L <sup>-1</sup> (Hématite exclue) .....	192
Figure 5.41. Etude de sensibilité sur la nature des produits de corrosion en fin d'expérience avec bactéries couplées à la matière organique dissoute (400 jours). ....	193
Figure 5.42. Profil minéralogique de l'argilite en fin d'expérience (400 jours), l'évolution des phases argileuse est similaire en conditions abiotiques (abio) et en conditions biotiques (ubio).....	194
Figure 5.43. Profil minéralogique de l'argilite en fin d'expérience (400 jours), évolution de la calcite en conditions abiotiques (abio) et en conditions biotiques (ubio).....	195
Figure 5.44. Evolution de la porosité à l'interface fer pulvérulent/argilite dans la cellule abiotique après 400 jours. ....	195
Figure 5.45. Profil des cations échangeables (Fe <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> et Sr <sup>2+</sup> ) en fin d'expérience (400 jours) dans la cellule abiotique (abio) et biotique avec bactéries (ubio).....	196
Figure 5.46. Compétition cinétique entre la sorption de Fe <sup>(III)</sup> et la néoformation de greenalite, un silicate de fer (Fe <sup>(III)</sup> ) à proximité de l'interface dans la zone argilite.....	197
Figure 5.47. Maillage 1D de simulation des processus chimiques à l'interface fer massif/argilite, en gris la zone et l'unité chimique du fer, en marron les trois zones et unités chimiques de l'argilite ou seule la taille des maille varie et en jaune le vide à l'interface de porosité 1. L'interface est située à x = 2,5 cm. Les conditions aux limites sont situées en x = 2,5 cm (ligne rose).....	198
Figure 5.48. Corrosion du barreau en fer et précipitation des produits de corrosion en fin d'expérience (400 jours) en conditions abiotiques, le pH est libre, et la chukanovite non autorisée à précipiter .....	200
Figure 5.49. Corrosion du barreau en fer et phases secondaires en fin d'expérience (400 jours) avec bactéries, le pH est libre et la chukanovite non autorisée à précipiter .....	200
Figure 5.50. Phases secondaires en fin d'expérience (400 jours avec bactéries), le pH est libre, la chukanovite autorisée à précipiter .....	201
Figure 5.51. Produits de corrosion en fin d'expérience (400 jours avec bactéries) lorsque le pH est fixé à 7 dans le système.....	201

Figure 0.1. Concentrations en acides organiques de faible poids moléculaire (acétate, formate, fumarate, lactate et propionate) en mg.kg <sup>-1</sup> de roche, extraits de l'argilite de Tournemire, à deux rapports solide/liquide différents 500 g.L <sup>-1</sup> (a) et 1500 g.L <sup>-1</sup> (b). La barre d'erreur correspond à l'écart type obtenu après mesure des concentrations de trois réplicats. ....	234
Figure 0.2. Concentrations en acides organiques de faible poids moléculaire (acétate, formate, fumarate, lactate et propionate) et COD extraits de l'argilite de Tournemire, à deux rapports solide/liquide différents 500 g.L <sup>-1</sup> et 1500 g.L <sup>-1</sup> et à deux temps de mise en contact (un jour et 10 jours). La barre d'erreur correspond à l'écart type obtenu après mesure de la concentration de trois réplicats. ....	236
Figure 0.3. Concentrations en acides organiques de faible poids moléculaire (acétate, formate, fumarate, lactate et propionate) et en COD extraits de l'argilite de Tournemire, à deux rapports solide/liquide différents 500 g.L <sup>-1</sup> et 1500 g.L <sup>-1</sup> , influence du pH. La barre d'erreur correspond à l'écart type obtenu après mesure de la concentration de trois réplicats. ....	238
Figure 0.4. Concentrations en acides organiques de faible poids moléculaire (acétate, formate, fumarate, lactate et propionate) et COD extraits de l'argilite de Tournemire, à deux rapports solide/liquide différents 500 g.L <sup>-1</sup> et 1500 g.L <sup>-1</sup> et à deux temps de mise en contact (un jour et 10 jours). La barre d'erreur correspond à l'écart type obtenu après mesure de la concentration de trois réplicats. ....	239
Figure 0.5. Chromatogramme de fluorescence après un jour d'extraction en conditions aérobies (série 3) et anaérobies (série 4) (1500 g.L <sup>-1</sup> ). Pour comparaison, un chromatogramme de référence d'un acide humique solubilisé dans de la soude (0.1 molaire) est donné. Les chromatogrammes sont normalisés à l'intensité raman, mesurée à 365 nm. ....	240
Figure 0.6. Concentrations en acides organiques de faible poids moléculaire (acétate, formate, fumarate, lactate et propionate) extraits de l'argilite de Tournemire, à deux rapports solide/liquide différents 500 g.L <sup>-1</sup> et 1500 g.L <sup>-1</sup> et à deux température (température de référence de 60 °C et 25 °C). La barre d'erreur correspond à l'écart type obtenu après mesure de la concentration de trois réplicats. ....	241

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1. Nutriments bactériens, sources dans l'environnement et fonctions cellulaires (TODAR, 2006).....	18
Tableau 2.2. Formes cristallines des sulfures de fer (d'après (MARCHAL, 1999)) .....	25
Tableau 2.3. Formules chimiques et degrés d'oxydation du fer des phases citées ci-dessus .....	26
Tableau 2.4. Vitesse de corrosion à court et moyen terme de corrosion (d'après SAHEB, 2009).....	30
Tableau 2.5. Mécanismes proposés dans le cas de la corrosion par les BSR .....	33
Tableau 2.6. Phases observées et techniques utilisées lors de la caractérisation de produits de corrosion d'analogues archéologiques où l'environnement est réducteur .....	38
Tableau 2.7. Classification simplifiée des principales espèces de phyllosilicates (CAILLERE ET AL., 1982).....	41
Tableau 2.8. Synthèse des expérimentations menées en laboratoire sur les interactions fer/argile .....	53
Tableau 2.9. Synthèse des modélisations menées sur les interactions fer/argile. ....	59
Tableau 3.1. Minéralogie de l'argilite de Tournemire (TREMOSA ET AL., 2011) .....	66
Tableau 3.2. Paramètres physiques des argilites de Tournemire (PATRIARCHE ET AL., 2004).....	66
Tableau 3.3. Synthèse des données mesurées (BEAUCAIRE ET AL., 2008; BENSENOUCI, 2010; TREMOSA ET AL., 2011) .....	68
Tableau 3.4. Pourcentage des cations échangeables mesurés (TREMOSA ET AL., 2011) .....	68
Tableau 3.5. Masse des sels à peser pour la fabrication d'un litre d'eau synthétique de Tournemire .....	69
Tableau 3.6. Composition finale théorique et pH en ions majeurs de l'eau de synthétique .....	69
Tableau 3.7. Composition des milieux préconisés de chacune des deux souches dit « milieu riche » .....	71
Tableau 3.8. Paramètres testés dans les expérimentations .....	73
Tableau 3.9. Substrats énergétiques et leur concentration (par flacon), les milieux et atmosphère gazeuse, pour chaque série .....	75
Tableau 3.10. Détails des colonnes du chromatographe à phase gazeuse et gaz injecté.....	80
Tableau 3.11. Techniques envisagées .....	82
Tableau 3.12. Constantes thermodynamiques de formation des phases solide considérées dans les simulations extraites de la base Thermoddem, à 60 °C. ....	90
Tableau 3.13. Paramètres cinétiques des phases minérales considérées dans les simulations. ....	93
Tableau 3.14. Modèle d'échange cationique, réactions d'échange et constantes associées.....	94
Tableau 3.15. Modèle de sorption du fer triple site sur les phases argileuses, réactions et constantes associées (BRADBURY AND BAEYENS, 2005; LU ET AL., 2011). ....	95
Tableau 4.1. Substrats énergétiques, leurs concentrations totales (par flacon), les milieux et les atmosphères gazeuses pour chaque série.....	107
Tableau 4.2. Réaction d'oxydation de différents donneurs d'électrons couplés à la réduction des sulfates et énergie libre correspondante par mole de sulfate (TANG ET AL., 2009). ....	109
Tableau 4.3. Composition moyenne en pourcentage atomique normé par MEB/EDS de l'argilite de Tournemire (erreur +/- 3 %).....	110
Tableau 4.4. Pointés EDS réalisés au niveau des zones enrichies en soufre à l'interface fer massif/argilite en présence de bactéries (coupe transversale) .....	136
Tableau 4.5. Vitesse de disparition des sulfates avec et sans bactéries .....	142
Tableau 4.6. Synthèse des observations des phases solides .....	149
Tableau 5.1. Composition chimique calculée (TREMOSA ET AL., 2011) .....	155
Tableau 5.2. Pourcentage calculé des cations échangeables (TREMOSA ET AL., 2011) .....	156
Tableau 5.3. Comparaison des résultats du modèle avec l'échangeur d'ions et du modèle de TREMOSA ET AL. (2011).....	157
Tableau 5.4. Comparaison des pourcentages d'ions sorbés en équivalents. ....	157

Tableau 5.5. Concentration en éléments majeurs de l'eau de Tournemire en fonction des phases à l'équilibre, calcite ou dolomite	158
Tableau 5.6. Composition finale théorique et pH en ions majeurs de l'eau de synthétique (15 °C)	158
Tableau 5.7. Hypothèses émises permettant d'expliquer la chute de débit	160
Tableau 5.8. Evolution au cours du temps des paramètres de transport dans les simulations HYTEC simulant la fermeture de la zone fissurée via la diminution de la conductivité hydraulique de cette zone	161
Tableau 5.9. Evolution au cours du temps des paramètres de transport dans les simulations HYTEC simulant la fermeture de la zone de fer pulvérulent via la diminution de la conductivité hydraulique de cette zone	166
Tableau 5.10. Minéralogie de l'argilite de Tournemire prise en compte dans les simulations (porosité de 9,5 %)	171
Tableau 5.11. Paramètres chimiques du fer pulvérulent et de la corrosion pris en compte dans les modélisations	171
Tableau 5.12. Paramètres physiques et chimiques de la zone fer pulvérulent pris en compte dans les modélisations des processus chimiques à l'interface fer pulvérulent/argilite	182
Tableau 5.13. Paramètres physiques de l'argilite de Tournemire pris en compte dans les modélisations des processus chimiques à l'interface fer pulvérulent/argilite	183
Tableau 5.14. Minéralogie de l'argilite de Tournemire prise en compte dans les simulations (porosité de 0,095)	183
Tableau 5.15. Composition initiale de l'échangeur	183
Tableau 5.16. Rapport Si/Al et masse dissoute après 400 jours des phases argileuses considérées dans ces calculs	194
Tableau 5.17. Taille des mailles des zones de modélisation des processus chimiques à l'interface fer massif/argilite	199
Tableau 5.18. Paramètres physiques et chimiques de la zone fer pris en compte dans les modélisations des processus chimiques à l'interface fer massif/argilite	199
Tableau 0.1. Caractéristiques chimiques des acides organiques de faible poids moléculaire identifiés dans les expérimentations menées au laboratoire	230
Tableau 0.2. Teneur en COD et acides organiques de faible poids moléculaire de l'eau porale des forages M3, GSM 135 et GSM 225 de la station expérimentale de Tournemire entre pendant la période d'octobre 2011 à décembre 2012	230
Tableau 0.3. Paramètres testés lors des expérimentations dédiées à l'étude de la matière organique de l'argilite de Tournemire	232
Tableau 0.4. COD et concentrations en acides organiques de faible poids moléculaire, extraits de l'argilite de Tournemire, influence de différents paramètres, temps d'extraction, pH de la solution extractante, exposition à l'oxygène, faible température. (% COD représente la proportion de petits acides organiques dans le COD)	232
Tableau 0.5. COD et concentration en acides organiques de faible poids moléculaire, extraits de l'argilite de Tournemire, influence du temps de mise en contact et du rapport solide/liquide. (% COD représente la proportion de petits acides organiques dans le COD)	235
Tableau 0.6. Composition de l'eau synthétique (SW), de l'eau synthétique à pH 9 (SW pH 9), des échantillons après un jour et 10 jours en anoxie (rapport liquide/solide 500 g.L <sup>-1</sup> ) et la composition de l'eau porale de Tournemire	236
Tableau 0.7. COD et concentration en acides organiques de faible poids moléculaire, extraits de l'argilite de Tournemire, influence du temps de mise en contact et du rapport solide/liquide. (% COD représente la proportion de petits acides organiques dans le COD)	237
Tableau 0.8. COD et concentration en acides organiques de faible poids moléculaire, extraits de l'argilite de Tournemire, influence d'une courte exposition à l'oxygène. (% COD représente la proportion de petits acides organiques dans le COD)	238
Tableau 0.9. COD et concentration en acides organiques de faible poids moléculaire, extraits de l'argilite de Tournemire, influence de la température (25 °C température de référence et 60 °C). (% COD représente la proportion de petits acides organiques dans le COD)	240

## ANNEXES

---

<i>Annexe 1- Etude de la matière organique de Tournemire</i>	229
<i>Annexe 2 - Script HYTEC et figures complémentaires</i>	244
<i>Annexe 3 - Milieux</i>	250



## ANNEXE 1 - ETUDE DE LA MATIERE ORGANIQUE DE TOURNEMIRE

La présence de microorganismes a récemment été mise en évidence dans les environnements argileux profonds (MAUCLAIRE ET AL., 2006; POULAIN, 2006; URIOS ET AL., 2012). Par ailleurs, des espèces bactériennes exogènes seront introduites durant les opérations de creusement du stockage. Les capacités d'adaptation des bactéries sont très importantes : elles sont capables de tolérer des environnements contenant très peu de nutriments, fortement radioactifs, pauvres en eau, où la température est élevée et l'espace limité (PEDERSEN, 2000). La présence de bactéries dans l'environnement d'un stockage ne peut donc être exclue. Ces bactéries sont susceptibles, par leurs activités, de modifier les conditions physico/chimiques du milieu et donc d'altérer les matériaux composant le stockage. Les BSR en particulier sont capables d'influencer les processus de corrosion des matériaux métalliques, et donc en contexte de stockage de déchets radioactifs d'impacter l'intégrité du surconteneur de déchet HA.

Afin d'étudier l'impact des activités bactériennes sur les matériaux métalliques, des expérimentations en système intégré en présence ou non de bactéries ont été mises en œuvre en conditions représentatives de celles d'un stockage. Ceci fait l'objet des travaux présentés au chapitre 5. La survie bactérienne est confirmée après treize mois d'expérimentation par le suivi de la population bactérienne. La consommation des sulfates et l'observation de phases sulfurées lors des caractérisations des phases solides en fin d'essai valide leur activité. Les donneurs d'électrons disponibles pour les bactéries sont la **matière organique (MO)**, présente initialement dans la roche argileuse et l'**hydrogène**, nouveau substrat énergétique produit par la corrosion anoxique des matériaux métalliques présents sous forme pulvérulente ou massive dans les expérimentations intégrées. L'objectif ici est donc **de comprendre quel est le substrat énergétique, MO ou hydrogène, préférentiellement utilisé pour les croissances bactériennes dans le système intégré ?** Les quantités de chaque substrat disponible et de l'énergie obtenue lors des réactions d'oxydo-réduction (**réduction d'un donneur d'électron par un accepteur d'électrons**) par les bactéries ne sont pas identiques. Pour cela, des expérimentations plus simples en système fermé ont été menées.

Pour répondre à cette question, les expérimentations se sont déroulées en deux temps :

- La matière organique dissoute de l'argilite de Tournemire a été caractérisée et quantifiée à partir de prélèvements réalisés sur site. L'étude de l'influence de plusieurs facteurs relatifs à la construction du stockage et l'enfouissement des colis a été réalisée en laboratoire. Ce sont l'élévation de température engendré par l'introduction du colis dans la roche encaissante, une exposition à l'oxygène due au creusement du stockage et le pH légèrement alcalin de l'eau porale après corrosion des matériaux métalliques
- Le développement bactérien de la souche *Thermodesulfobacterium hydrogenophilus* (HAOUARI ET AL., 2008), souche BSR introduite dans la cellule de percolation biotique lors du montage a été étudié en fonction des substrats énergétiques en présence (MO ou hydrogène ou les deux). présentés au chapitre 4..

Le protocole expérimental de ces deux séries d'expérimentations est donné au chapitre 2.

Les objectifs de l'étude menée sur la MO de l'argilite de Tournemire sont les suivants :

- caractériser la matière organique dissoute (MOD) d'échantillons d'eau porale provenant de plusieurs forages ;
- isoler et caractériser la MOD de l'eau porale de l'argilite du Toarcien argilite dont la MO a un fort niveau de maturité ;
- étudier l'influence des différents paramètres relatifs à la construction du stockage, (courte exposition à l'oxygène, élévation de température et pH légèrement alcalin de la solution représentatif d'une eau au contact de matériaux métalliques sur le relâchement de MO ;
- comparer les résultats obtenus lors de l'extraction de la MOD en laboratoire à la MOD extraite de l'eau porale, sur site.



Pour chaque prélèvement (forage ou expérimentations en laboratoire), les teneurs en carbone organique dissout (COD) et en acides organiques de faibles poids moléculaires de maximum 7 carbones (AOFPM) ont été mesurées par chromatographie ionique (CI). Pour ce qui concerne les AOFPM, le tableau 0.1 présente les différentes caractéristiques chimiques des acides organiques de faible poids moléculaire identifiés : l'acétate, le formate, le fumarate, le lactate et le propionate (bases conjuguées des acides). Le nombre de carbones de ces molécules n'est pas supérieur à quatre, ce qui fait d'elles des molécules de très faible poids moléculaires. Toutes ces molécules comportent toutes au moins une fonction acide carboxylique. Enfin, l'adipate, le benzoate, le butyrate, le citrate, le gluconate, le glutamate, le malate, le malonate, l'oxalate n'ont pas été identifiés.

*Tableau 0.1. Caractéristiques chimiques des acides organiques de faible poids moléculaire identifiés dans les expérimentations menées au laboratoire*

	Formule	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Nombre de carbones	Fonction
Acétique	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	60	2	Acide carboxylique
Formique	COOH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	46	1	Acide carboxylique
Fumarique	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	116	4	Di-acide carboxylique
Lactique	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	90,	3	Acide carboxylique et alcool
Propionique	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	74	3	Acide carboxylique

Des mesures de fluorimétrie ont été réalisées afin de vérifier la présence de acides fulviques et/ou humiques. Ces mesures ont seulement été réalisées sur les prélèvements des expériences faites en laboratoire.

## A. Matière organique dissoute de l'eau porale de Tournemire

Les teneurs en COD et en acides organiques de faible poids moléculaire mesurés dans les échantillons d'eau porale collectés entre 2011 à 2012 dans les forages M3, GSM 225 et GSM 135 de Tournemire sont données dans le tableau 0.2. La localisation de ces forages est donnée au chapitre 2.

Pendant toute la période de prélèvement, aucune précaution particulière vis-à-vis de l'oxygène de l'air ambiant ou d'une éventuelle contamination bactérienne n'a été prise lors des forages et lors des prélèvements. L'eau présente dans ces forages a été entièrement prélevée lors de chaque échantillonnage.

*Tableau 0.2. Teneur en COD et acides organiques de faible poids moléculaire de l'eau porale des forages M3, GSM 135 et GSM 225 de la station expérimentale de Tournemire entre pendant la période d'octobre 2011 à décembre 2012*

	COD (mg.L <sup>-1</sup> )	Fumarate (mg.L <sup>-1</sup> )	Fumarate/COD (% mol C)
<b>M3</b>			
oct-11	7	1,0	6
dec-11	4	1,0	9,9
dec-12	11,2	3,4	12,6
<b>GSM 135</b>			
nov-11	15 ,1	1	2,6
dec-11	13,8	0,9	2,4
<b>GSM 225</b>			
dec-11	13,7	1,4	4,4
avr-12	2,6	1,3	20,7
sept-12	0	0	0

Les mesures de COD des forages sont en accord avec les mesures faites sur sites (en moyenne  $15 \text{ mg.L}^{-1}$ ) par BEAUCAIRE *ET AL.* (2008). Très peu de MO est mobilisable, en accord avec le degré élevé de maturité du kérogène (DENIAU *ET AL.*, 2008). Cependant, les teneurs en COD mesurées varient selon le forage et les dates de prélèvements. Une diminution de la concentration en COD est observée pour le forage GSM 225 au cours du temps. BEAUCAIRE *ET AL.* (2008) observent déjà une diminution des valeurs de COD dans les forages et attribuaient celle-ci aux activités bactériennes, ce qui peut être le cas également dans le forage GSM 225. Récemment, des bactéries sulfato-réductrices ont en effet été mises en évidence dans la roche l'argilite de Tournemire (URIOS *ET AL.*, 2012). Par ailleurs, la filtration naturelle de la roche due à la faible taille des pores ( $< 2,5 \text{ nm}$ ) (BONIN, 1998) peut expliquer la diminution de la concentration en COD observée. En effet, les grosses molécules organiques qui composent le COD, dont la taille est supérieure à la taille des pores sont préférentiellement retenues engendrant une diminution du COD. Enfin, BLANCHART *ET AL.* (2012A) observent également cette diminution lors d'échantillonnage à l'air de forages après deux années et l'attribue. Au contraire, la teneur en COD augmente pour le forage M3 et reste stable pour le forage GSM 135. Ces différences de concentration et d'évolution du COD peuvent être dues à des variabilités de la roche argileuse qui peut alors contenir plus ou moins de MO.

Pour ce qui concerne les AOFPM, l'acétate, le formate, le fumarate et le lactate ont été identifiés dans les échantillons d'eau porale. Toutefois, seul le fumarate est quantifiable, les teneurs des autres acides organiques étant inférieures à la limite de quantification ( $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Le fumarate ne représente qu'une très faible proportion du COD. Seuls les acides organiques de faible poids moléculaire étant mis en évidence par CI, ceci suggère que le COD est composé de molécules organiques à plus longues chaînes carbonées non identifiées par CI.

Le fumarate est l'acide organique de plus haut poids moléculaire des quatre acides organiques identifiés, composé de quatre carbones et possédant deux fonctions acides carboxyliques. La concentration en fumarate varie entre  $0,9$  et  $3,4 \text{ mg.L}^{-1}$  au cours du temps. Ceci suggère une réactivité particulière de ce composé qui pourra être explicité par comparaison avec les expérimentations menées en laboratoire.

La MO présente dans l'eau porale de l'argilite de Tournemire est en quantité très faible en accord avec la maturité élevée du kérogène (DENIAU *ET AL.*, 2008). Les concentrations en COD mesurées au cours de cette étude sont en accord avec les concentrations mesurées sur site par BEAUCAIRE *ET AL.* (2008)

Quatre acides organiques de faible poids moléculaire ont été identifiés : l'acétate, le formate, le fumarate et le lactate. Le fumarate est le composé organique majoritaire, identifié. Ces quatre acides représentent une proportion faible du COD, indiquant que le COD est composé en majeure partie de plus grosses molécules

## B. Extraction en laboratoire de la matière organique dissoute de l'argilite de Tournemire

Cette partie recense l'ensemble des résultats obtenus lors de l'extraction de la MO en laboratoire de l'argilite de Tournemire sous forme de poudre. Les paramètres testés et les conditions expérimentales sont reportés dans le tableau 0.3. Comme pour les prélèvements réalisés sur site, le COD est mesuré pour chaque série, les acides organiques ont ensuite été identifiés et quantifiés. Pour chaque série, les expérimentations ont été réalisées en triplicats. Les résultats présentés sont les moyennes des trois expériences réalisées pour une même condition.

**Tableau 0.3. Paramètres testés lors des expérimentations dédiées à l'étude de la matière organique de l'argilite de Tournemire**

	Série 1a Référence	Série 1b 10 jours	Série 2 pH alcalin <sup>(1)</sup>	Série 3 Exposition à l'oxygène	Série 4 Température
<b>500 g.L<sup>-1</sup></b> (12,5 g d'argilite broyée et tamisée, 25 mL de solution)	60 °C Anoxique Eau synthétique 1 jour	10 jours	Eau synthétique pH 9	Exposition à l'oxygène limitée (2 heures)	25 °C
<b>1500 g.L<sup>-1</sup></b> (37,5 g d'argilite broyée et tamisée, 25 mL de solution)	60 °C Anoxique Eau synthétique 1 jour	10 jours	Eau synthétique pH 9	Exposition à l'oxygène limitée (2 heures)	25 °C

(1) pH = 9, comparable à celui mesuré lors de la corrosion anoxique des matériaux métalliques

## 1. Influence du rapport solide/liquide

Deux rapports solide/liquide ont été étudiés : 500 mg.L<sup>-1</sup> et 1500 mg.L<sup>-1</sup> pour chacune des séries. Les résultats sont reportés dans le tableau 0.4.

**Tableau 0.4. COD et concentrations en acides organiques de faible poids moléculaire, extraits de l'argilite de Tournemire, influence de différents paramètres, temps d'extraction, pH de la solution extractante, exposition à l'oxygène, faible température. (% COD représente la proportion de petits acides organiques dans le COD)**

	Série 1a Référence		Série 1b 10 jours		Série 2 pH alcalin		Série 3 Oxydation		Séries 4 Température	
	500 g.L <sup>-1</sup>	1500 g.L <sup>-1</sup>	500 g.L <sup>-1</sup>	1500 g.L <sup>-1</sup>	500 g.L <sup>-1</sup>	1500 g.L <sup>-1</sup>	500 g.L <sup>-1</sup>	1500 g.L <sup>-1</sup>	500 g.L <sup>-1</sup>	1500 g.L <sup>-1</sup>
<b>COD</b> (mg.L <sup>-1</sup> )	6,0	14,2	3,6	8,5	19,3	23,7	9,3	24,7	1,9	4,7
<b>COD</b> (mg/kg)	12,1	9,5	7,2	5,6	38,6	15,8	18,6	16,4	3,8	3,1
<b>% COT</b> (-)	0,12	0,09	0,07	0,06	0,39	0,16	0,19	0,16	0,04	0,03
<b>LMWOA</b> (mg.L <sup>-1</sup> )	2,3	4,1	2,4	4,5	2,8	4,4	4,3	10,5	1,8	3,4
<b>LMWOA</b> (mgC/kg)	4,7	2,8	4,7	3,0	5,5	3,0	8,5	7,0	3,6	2,2
<b>% COD</b> (-)	38,5	29,2	65,5	53,5	14,4	18,8	45,9	42,5	95,4	72,5

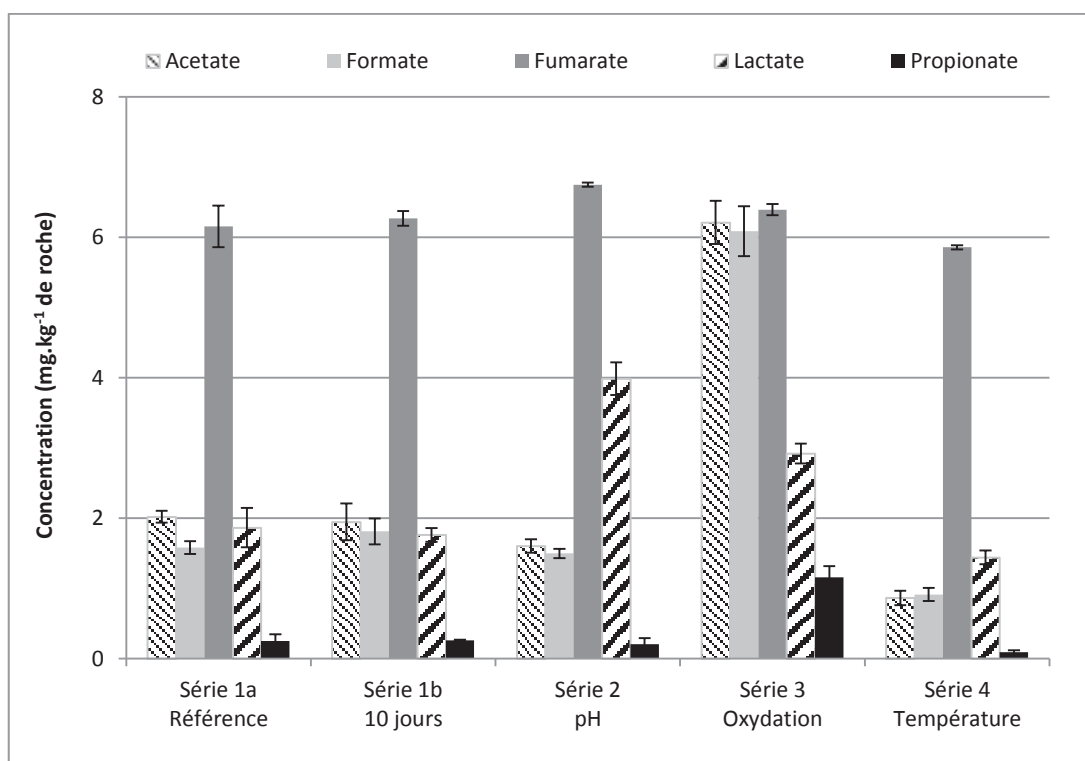
Les concentrations en COD sont systématiquement plus faibles pour le rapport de 500 g.L<sup>-1</sup> que pour le rapport 1500 g.L<sup>-1</sup>, indépendamment du paramètre testé. Les mêmes observations ont déjà été reportées lors de précédentes études sur l'argilite de l'Opalinus Clay et du COX (COURDOUAN *ET AL.*, 2007A; 2007B). Par ailleurs, peu de MO est mobilisable, tout comme dans les prélèvements réalisés sur site. Cela indique que seulement une faible proportion du carbone organique total peut être extraite de la roche même en laboratoire lorsque celle-ci est sous forme de poudre via ce protocole.

Pour la série 1a de référence, la valeur obtenue pour 1500 g.L<sup>-1</sup> à 1 jour est en accord avec la valeur moyenne de 15 mg.L<sup>-1</sup> de COD mesurée pour l'ensemble des forages du site par BEAUCAIRE *ET AL.* (2008) et également pour le forage GSM 135 de cette étude. La valeur mesurée à 500 g.L<sup>-1</sup> est plus faible (6 mg.L<sup>-1</sup>). Le rapport de 1500 g.L<sup>-1</sup> testé au laboratoire est en effet plus proche du rapport solide/liquide d'une roche massive, ce qui explique que les concentrations obtenues lors de l'extraction au laboratoire et celles mesurées sur site soient proches.

La proportion d'AOFPM composant le COD diminue lorsque le rapport solide/liquide augmente quel que soit la série, sauf pour la série 2 où l'influence du pH est analysée. Cette variation particulière avec le pH sera discutée au paragraphe 3. Les AOFPM ne représentent pas le COD dans sa totalité. Celui-ci est donc également constitué de molécules organiques de plus longues chaînes carbonées, non identifiables par CI. Il semble que l'augmentation du rapport solide/liquide favorise la mise en solution de molécules à plus longues chaînes carbonées non dosables par CI, diminuant ainsi la proportion des AOFPM.

Pour ce qui concerne l'influence du rapport solide/liquide sur les concentrations en acides organiques identifiés au cours de cette étude, la figure 0.1 présente l'évolution de ces concentrations normées par kg de roche, en fonction du rapport solide/liquide pour chaque série. Les mêmes acides organiques ont été identifiés dans les prélèvements réalisés sur site, c'est-à-dire l'acétate, le formate, le fumarate, le lactate. Cependant un cinquième acide organique a été identifié dans les expérimentations en laboratoire, le propionate.

(a)  
Rapport  
liquide/solide  
500 g.L<sup>-1</sup>



(b)  
Rapport  
liquide/solide  
1500 g.L<sup>-1</sup>

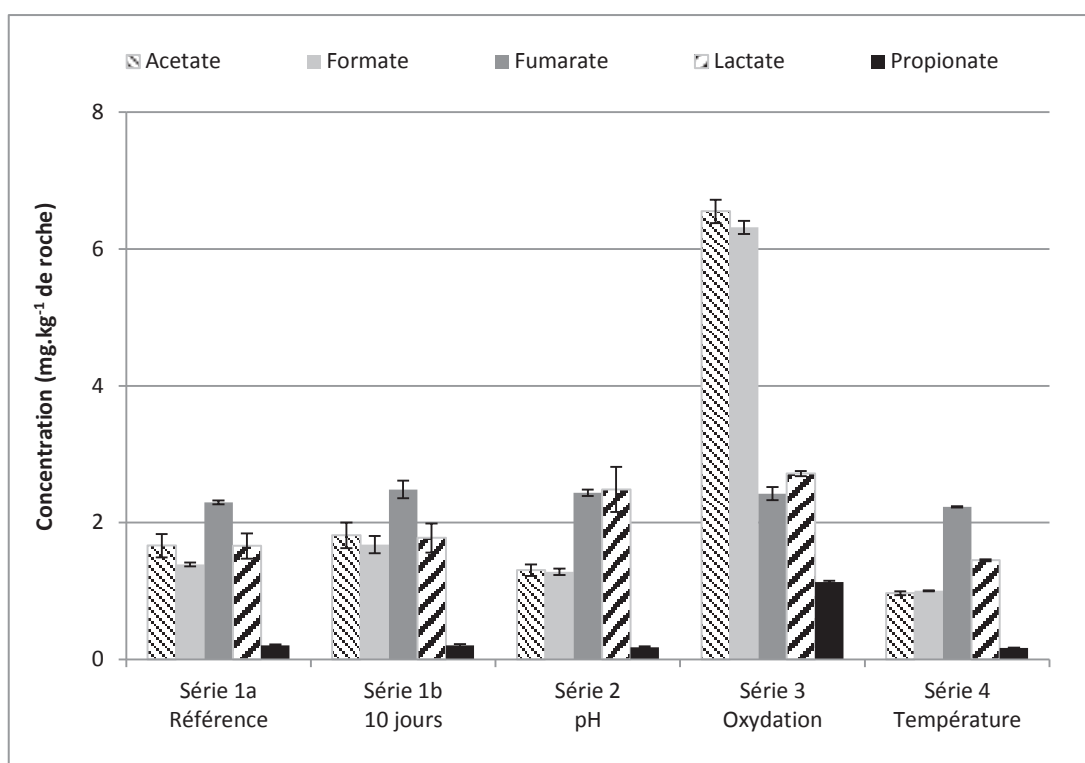


Figure 0.1. Concentrations en acides organiques de faible poids moléculaire (acétate, formate, fumarate, lactate et propionate) en mg.kg<sup>-1</sup> de roche, extraits de l'argilite de Tournemire, à deux rapports solide/liquide différents 500 g.L<sup>-1</sup> (a) et 1500 g.L<sup>-1</sup> (b). La barre d'erreur correspond à l'écart type obtenu après mesure des concentrations de trois réplicats.

Quel que soit la série, la concentration en fumarate (quatre carbones et deux fonctions carboxyles) est multipliée par 3 lorsque le rapport solide/liquide augmente également d'un facteur 3. Ceci suggère une mise en solution et donc une désorption rapide de ce composé, ce qui peut être expliqué par sa conformation stérique particulière. En effet, il est symétrique et possède deux fonctions carboxyliques formant des liaisons hydrogène entre elles, liaisons plus stables que celles qui peuvent être formées avec le milieu environnant, dans notre cas les minéraux argileux. Il est

donc possible que le fumarate ne soit pas ou peu sorbé, ou encore qu'il se désorbe rapidement. Ceci explique que les concentrations en fumarate observées à rapport solide/liquide constant soient identiques, quel que soit le paramètre testé mais également que l'impact du rapport solide/liquide soit si marqué. Au contraire les concentrations en acétate, formate et propionate ne sont pas impactées par le rapport solide/liquide. Pour ce qui concerne le lactate, sa concentration n'est pas impactée par l'augmentation du rapport solide/liquide sauf dans le cas de la série 3 où l'effet de l'oxydation est observé. Ceci suggère que la désorption de ces composés est contrôlée par un mécanisme seuil et non pas par la quantité de roche mise en solution. Dans le cas du lactate, il s'agit certainement d'un effet combiné du rapport solide/liquide et du pH. Ceci sera discuté au paragraphe 3.

## 2. Influence du temps d'extraction

L'évolution de la concentration en COD et en acides organiques de faibles poids moléculaires est donnée dans la figure 0.2 et résumée dans le tableau 0.5 en fonction du rapport solide/liquide et du temps d'extraction, à savoir un jour et dix jours (série 1a et 1b).

*Tableau 0.5. COD et concentration en acides organiques de faible poids moléculaire, extraits de l'argilite de Tournemire, influence du temps de mise en contact et du rapport solide/liquide. (% COD représente la proportion de petits acides organiques dans le COD)*

		Série 1a		Série 1b	
		Référence, 1 jour		10 jours	
		500 g.L <sup>-1</sup>	1500 g.L <sup>-1</sup>	500 g.L <sup>-1</sup>	1500 g.L <sup>-1</sup>
<b>COD</b>	(mg.L <sup>-1</sup> )	6,0	14,2	3,6	8,5
<b>COD</b>	(mg/kg)	12,1	9,5	7,2	5,6
<b>% COT</b>	(-)	0,12	0,09	0,07	0,06
<b>AOFPM</b>	(mg.L <sup>-1</sup> )	2,3	4,1	2,4	4,5
<b>AOFPM</b>	(mgC/kg)	4,7	2,8	4,7	3,0
<b>% COD</b>	(-)	38,5	29,2	65,5	53,5

Indépendamment du rapport solide/liquide, les valeurs de COD obtenues après 10 jours d'expérimentation sont systématiquement plus faibles que celles obtenues après un seul jour de mise en contact. Ceci a déjà été observé lors de précédentes études (COURDOUAN *ET AL.*, 2007A; 2007B) et semble être dû à une ré-adsorption de composés organiques.

Au contraire, les concentrations en acétate, lactate, formate et fumarate sont identiques après 1 ou 10 jours (figure 0.2). Ces composés ne sont donc pas impactés par le temps d'extraction. La diminution du COD est donc due à la ré-adsorption de composés organiques ayant un poids moléculaire élevé et qui ne sont pas identifiés par CI. En effet, ceux-ci sont généralement sorbés préférentiellement du fait de leur longue chaîne carbonée qui multiplie les sites de sorption potentiels, par comparaison avec le nombre de sites de sorption d'une molécule plus courte.

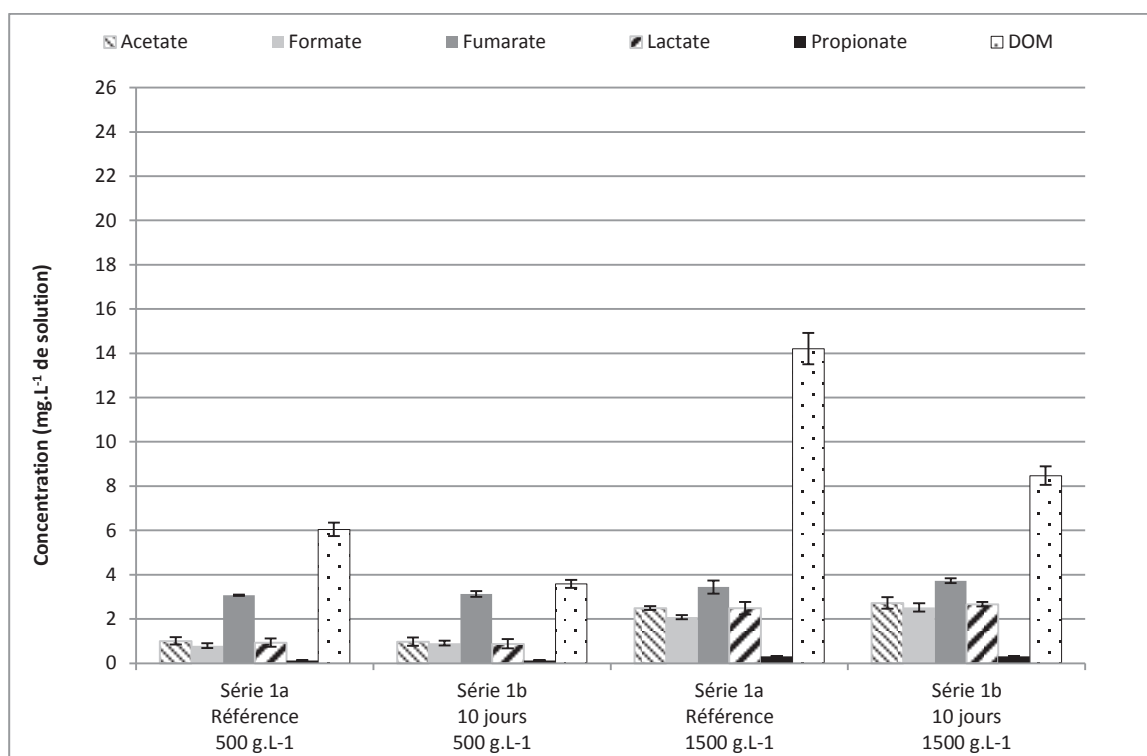


Figure 0.2. Concentrations en acides organiques de faible poids moléculaire (acétate, formate, fumarate, lactate et propionate) et COD extraits de l'argilite de Tournemire, à deux rapports solide/liquide différents 500 g.L<sup>-1</sup> et 1500 g.L<sup>-1</sup> et à deux temps de mise en contact (un jour et 10 jours). La barre d'erreur correspond à l'écart type obtenu après mesure de la concentration de trois réplicats.

Enfin, la composition ionique (anions et cations majeurs) de l'extrait après 10 jours est comparable à celle de l'extrait d'un jour (tableau 0.6).

Tableau 0.6. Composition de l'eau synthétique (SW), de l'eau synthétique à pH 9 (SW pH 9), des échantillons après un jour et 10 jours en anoxie (rapport liquide/solide 500 g.L<sup>-1</sup>) et la composition de l'eau porale de Tournemire.

		Eau synthétique	Mise en contact 1 jour	Mise en contact 10 jours
pH	(-)	7,4		
Na <sup>+</sup>	(mmol.L <sup>-1</sup> )	22,5	26,5	25,6
Mg <sup>2+</sup>	(mmol.L <sup>-1</sup> )	0,58	1,1	1,2
Ca <sup>2+</sup>	(mmol.L <sup>-1</sup> )	1,30	1,8	1,9
K <sup>+</sup>	(mmol.L <sup>-1</sup> )	0,85	2,1	1,9
Cl <sup>-</sup>	(mmol.L <sup>-1</sup> )	7,5	8,9	9,8
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	(mmol.L <sup>-1</sup> )	12,2	15,2	16,8
TIC	(mg.L <sup>-1</sup> )	4	2,9	2,5
COD	(mg.L <sup>-1</sup> )	-	6,1	3,6

La composition en cations et anions majeurs n'évolue donc plus après un jour d'extraction. La légère augmentation de la concentration en chlorures et sulfates par rapport à celle de l'eau synthétique peut être due à l'apport généré par l'eau porale contenue dans l'échantillon initial d'argile. Un jour semble donc suffisant pour l'extraction de la MOD de l'argilite de Tournemire. Pour cette raison, un jour d'extraction a été testé pour l'ensemble des autres paramètres (pH, exposition à l'oxygène et température).



### 3. Influence du pH

L'effet du pH de la solution au contact de l'argilite réduite en poudre a été étudié en comparant la MOD extraite (concentration en COD et acides organiques) dans l'eau synthétique où le pH est comparable à celui de l'eau porale (série 1a), à celle extraite dans l'eau synthétique à pH 9 représentatif de celui rencontré en cas de corrosion (série 2) (figure 0.3, tableau 0.7).

Les concentrations en COD sont plus importantes lors de l'extraction avec la solution à pH 9 (23,7 mg.L<sup>-1</sup> à pH 9 au lieu de 14,2 mg.L<sup>-1</sup> à pH 7,5). Par contre, la concentration totale des AOFPM est du même ordre de grandeur que dans la série de référence mais ne représente que 14 à 18 % (30 à 39 % dans la série 1a, référence) de la concentration en COD. Ceci traduit une augmentation de la solubilité des composés organiques de plus haut poids moléculaire avec le pH, déjà observé par ELIE ET AL. (2004).

*Tableau 0.7. COD et concentration en acides organiques de faible poids moléculaire, extraits de l'argilite de Tournemire, influence du temps de mise en contact et du rapport solide/liquide. (% COD représente la proportion de petits acides organiques dans le COD)*

	Série 1a		Série 2	
	Référence		pH alcalin	
	500 g.L <sup>-1</sup>	1500 g.L <sup>-1</sup>	500 g.L <sup>-1</sup>	1500 g.L <sup>-1</sup>
<b>COD</b> (mg.L <sup>-1</sup> )	6,0	14,2	19,3	23,7
<b>COD</b> (mg/kg)	12,1	9,5	38,6	15,8
<b>% COT</b> (-)	0,12	0,09	0,39	0,16
<b>LMWOA</b> (mg.L <sup>-1</sup> )	2,3	4,1	2,8	4,4
<b>LMWOA</b> (mgC/kg)	4,7	2,8	5,5	3,0
<b>% COD</b> (-)	38,5	29,2	14,4	18,8

La solubilité des composés organiques dépend de la charge ionique qui elle-même dépend de la valeur de pKa de la molécule organique, du pH de la solution, et du caractère polaire du composé. Les acides organiques aux propriétés hydrophobiques importantes comme les n-alcanes sont plus solubles pour des valeurs de pH importantes (> 10) que les composés aromatiques (ELIE ET AL., 2004). Ceci explique que la proportion d'acides organiques de faible poids moléculaire soit plus faible lors de l'augmentation de pH de la solution au contact, l'augmentation de pH pourrait avoir entraîné une solubilisation des composés à longues chaînes carbonées.

Les concentrations en fumarate, formate et acétate ne sont pas impactés par l'augmentation de pH, seule une augmentation de la concentration en lactate (3 carbones, une fonction alcool et une fonction acide carboxylique) et propionate (3 carbones une fonction acide carboxylique) est observée, environ d'un facteur 1,5 (figure 0.3). Alors que les pka de ces deux molécules, le lactate et le propionate, sont inférieurs au pH, il est difficile de comprendre pourquoi ce sont ces deux molécules organiques qui sont les plus réactives lors d'une augmentation de pH.

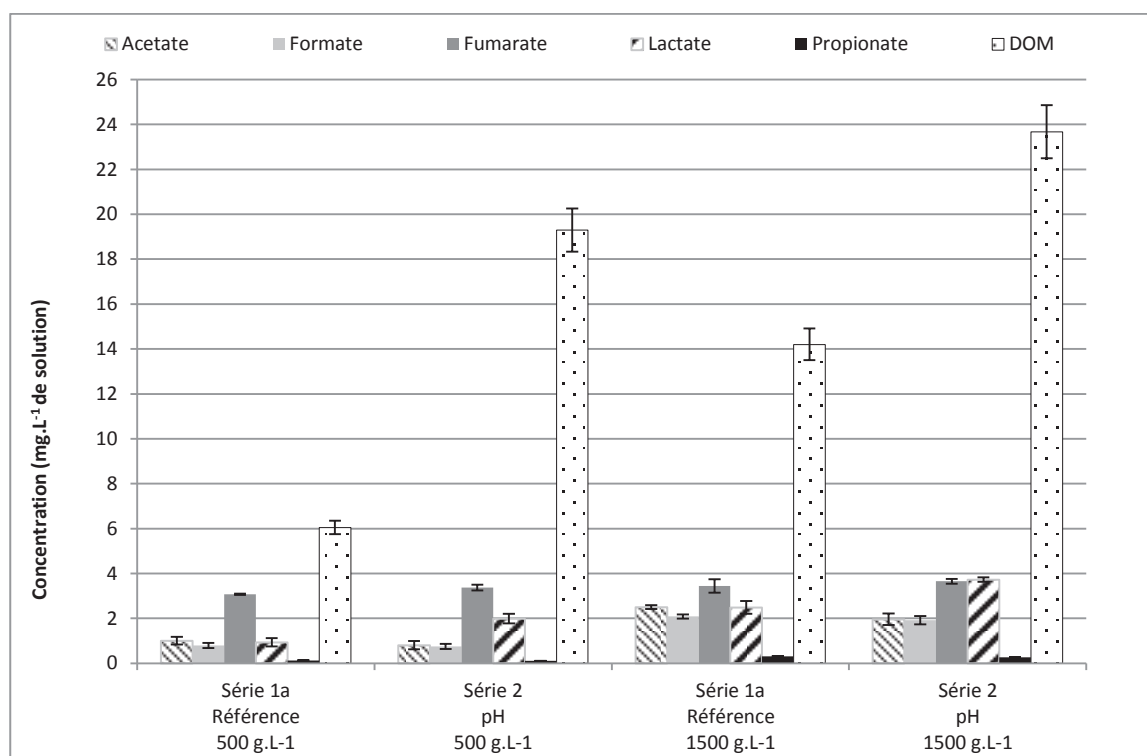


Figure 0.3. Concentrations en acides organiques de faible poids moléculaire (acétate, formate, fumarate, lactate et propionate) et en COD extraits de l'argilite de Tournemire, à deux rapports solide/liquide différents 500 g.L<sup>-1</sup> et 1500 g.L<sup>-1</sup>, influence du pH. La barre d'erreur correspond à l'écart type obtenu après mesure de la concentration de trois réplicats.

#### 4. Influence d'une exposition limitée à l'oxygène

L'effet d'une courte exposition à l'oxygène de l'argilite broyée a été étudié en comparant la MOD extraite après un jour de l'argilite broyée dans la boîte à gant (BAG) (séries 1a), à celle extraite après une exposition de deux heures à l'air ambiant (conditions aérobies, série 3) (figure 0.4, tableau 0.8).

Tableau 0.8. COD et concentration en acides organiques de faible poids moléculaire, extraits de l'argilite de Tournemire, influence d'une courte exposition à l'oxygène. (% COD représente la proportion de petits acides organiques dans le COD)

		Série 1a		Série 3	
		Référence		Oxydation	
		500 g.L <sup>-1</sup>	1500 g.L <sup>-1</sup>	500 g.L <sup>-1</sup>	1500 g.L <sup>-1</sup>
COD	(mg.L <sup>-1</sup> )	6,0	14,2	9,3	24,7
COD	(mg/kg)	12,1	9,5	18,6	16,4
% COT	(-)	0,12	0,09	0,19	0,16
LMWOA	(mg.L <sup>-1</sup> )	2,3	4,1	4,3	10,5
LMWOA	(mgC/kg)	4,7	2,8	8,5	7,0
% COD	(-)	38,5	29,2	45,9	42,5

Une augmentation d'un facteur 1,6 de la concentration en COD dans le cas d'une exposition à l'air ambiant est observée. Cette augmentation n'est pas observée dans les échantillons d'eau porale alors qu'aucune précaution n'a été prise vis à vis de l'oxygène. Ceci peut être expliqué par :

- L'effet de l'oxydation est sans doute maximisé lors de l'utilisation de poudre (augmentation de la surface réactionnelle) par comparaison avec un échantillon massif. Dans ce cas, le relâchement de MO provient d'un

surplus de MOD, relâché par la roche broyée (ELIE *ET AL.*, 2004; COURDOUAN *ET AL.*, 2007A; 2007B; BLANCHART *ET AL.*, 2012B).

- L'effet de l'oxydation n'est probablement pas si important dans le forage sur site. Ceci pourra être vérifié en analysant les AOFPM identifiés.

En ce qui concerne les AO de faible poids moléculaires, leur concentration totale représente une proportion plus élevée de COD, 45 % contre 35 % en conditions anoxiques (série 1a, 500 g.L<sup>-1</sup>).

Les cinq acides organiques identifiés en conditions anoxiques sont également identifiés après exposition à l'air ambiant. Les concentrations en fumarate et lactate ne sont pas affectées au contraire des concentrations en formate, acétate et propionate qui semblent les plus réactifs vis-à-vis de l'oxydation. Le propionate semble être le composé le plus réactif. Leurs concentrations sont à *minima* multipliées par 3. Cette augmentation de concentration en formate, acétate et propionate n'est pas observée dans les échantillons d'eau porale. Ceci peut être dû au fait que la roche a été broyée avant d'être exposée à l'air ce qui permet une plus forte mobilisation de la MO non disponible dans la roche non broyée et oxydée et donc une augmentation de leur concentration mesurée.

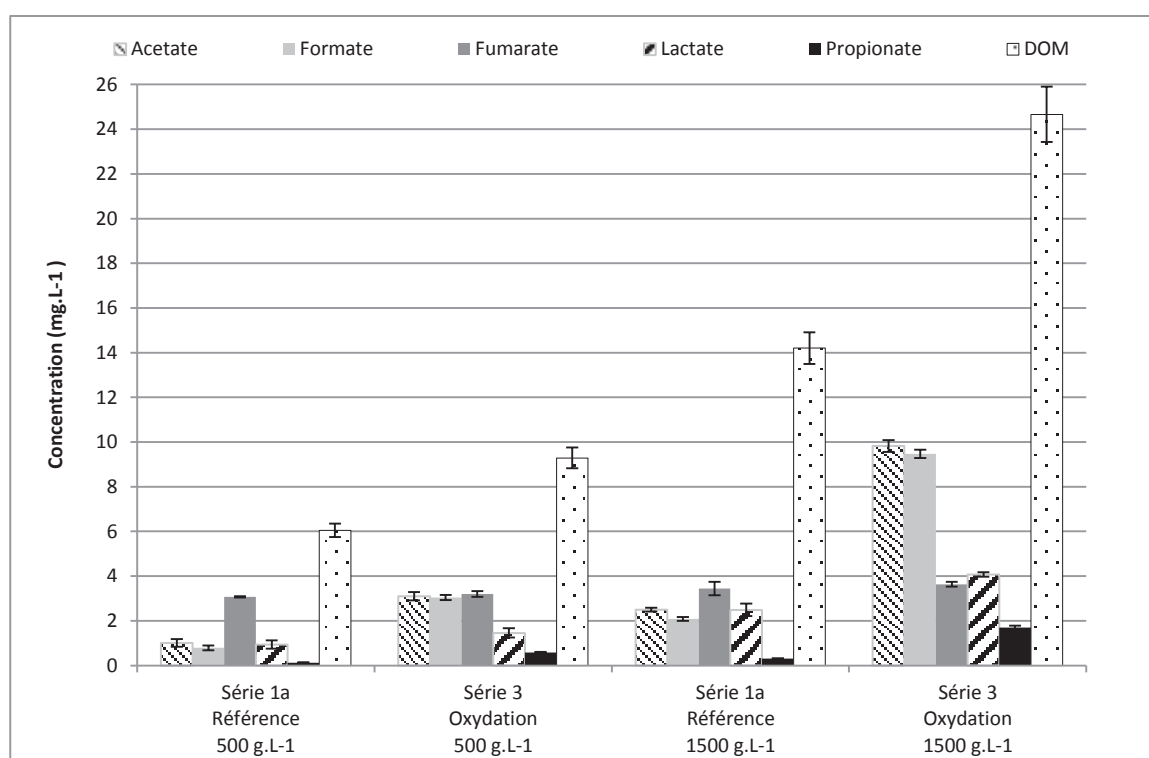


Figure 0.4. Concentrations en acides organiques de faible poids moléculaire (acétate, formate, fumarate, lactate et propionate) et COD extraits de l'argilite de Tournemire, à deux rapports solide/liquide différents 500 g.L<sup>-1</sup> et 1500 g.L<sup>-1</sup> et à deux temps de mise en contact (un jour et 10 jours. La barre d'erreur correspond à l'écart type obtenu après mesure de la concentration de trois répliqués.

Enfin, la figure 0.5 présente les spectres de fluorescences (normalisés à l'intensité Raman) obtenus pour les séries 1a (conditions anoxiques) et 3 (conditions oxiqes) pour le rapport solide/liquide de 1500 g.L<sup>-1</sup>. La présence d'acides humiques d'origine marine a été établi par la présence d'un pic caractéristique des composés d'origine marine, à 312 nm (COBLE, 1996) (série 3, pic M), seulement après une courte exposition à l'oxygène (figure 0.5). Ce pic caractéristique n'a pas été identifié dans les autres séries. Ceci confirme bien l'origine marine du kérogène (DENIAU *ET AL.*, 2008).

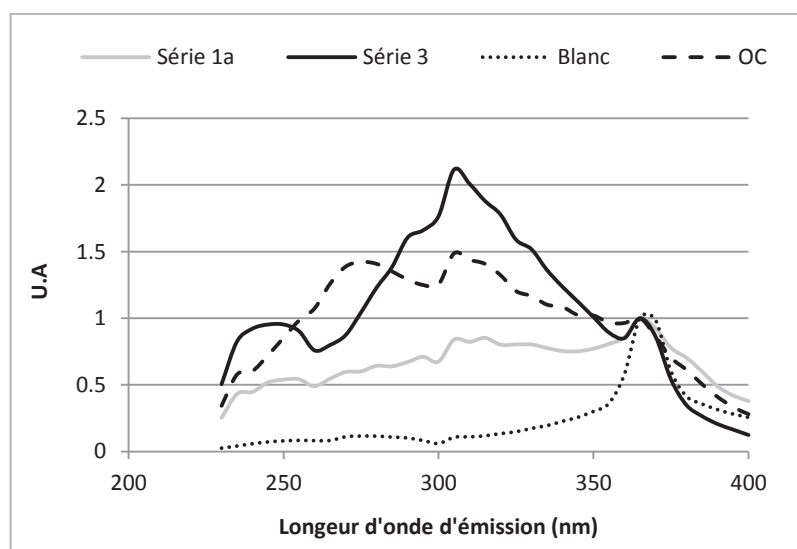


Figure 0.5. Chromatogramme de fluorescence après un jour d'extraction en conditions aérobies (série 3) et anaérobies (série 4) ( $1500 \text{ g.L}^{-1}$ ). Pour comparaison, un chromatogramme de référence d'un acide humique solubilisé dans de la soude (0.1 molaire) est donné. Les chromatogrammes sont normalisés à l'intensité Raman, mesurée à 365 nm.

La structure du kérogène peut être modifiée par une incorporation d'oxygène pendant l'oxydation, ce qui peut augmenter sa réactivité. Certains auteurs (ELIE ET AL., 2004; BLANCHART ET AL., 2012B) suggèrent que l'oxydation favorise la libération de molécules organiques de poids moléculaires moyen, non identifiable par CI.

De plus, l'oxydation de la MO augmente le nombre de fonctions polaires et donc la polarité de la molécule. Par conséquent, ces composés sont plus facilement extraits de la roche (COURDOUAN ET AL., 2007A; 2007B) car plus soluble dans les solvants polaires tels que l'eau. Enfin, l'identification des acides humiques d'origine marine suggère une réactivité particulière de ces composés à l'oxydation (KAISER ET AL., 2001).

## 5. Influence de la température

L'effet d'une plus faible température a été étudié en comparant les concentrations en MOD extraite après un jour à  $60^\circ\text{C}$  (série 1a) et celle à  $25^\circ\text{C}$  (série 4) (tableau 0.9 et figure 0.6). Les concentrations en COD augmentent avec la température, indépendamment du rapport solide/liquide.

Tableau 0.9. COD et concentration en acides organiques de faible poids moléculaire, extraits de l'argilite de Tournemire, influence de la température ( $25^\circ\text{C}$  température de référence et  $60^\circ\text{C}$ ). (% COD représente la proportion de petits acides organiques dans le COD)

		Série 1a		Série 4	
		Référence		Température	
		$500 \text{ g.L}^{-1}$	$1500 \text{ g.L}^{-1}$	$500 \text{ g.L}^{-1}$	$1500 \text{ g.L}^{-1}$
COD	( $\text{mg.L}^{-1}$ )	6,0	14,2	1,9	4,7
COD	( $\text{mg/kg}$ )	12,1	9,5	3,8	3,1
% COT	(-)	0,12	0,09	0,04	0,03
AOFP	( $\text{mg.L}^{-1}$ )	2,3	4,1	1,8	3,4
AOFP	( $\text{mgC/kg}$ )	4,7	2,8	3,6	2,2
% COD	(-)	38,5	29,2	95,4	72,5

La concentration totale des AO identifiés représente 72 à 90 % du COD. La majeure partie du COD extrait à  $25^\circ\text{C}$  est donc composée d'acides organiques de faible poids moléculaires. L'augmentation de la température est corrélée avec

l'augmentation en solution des composés de plus haut poids moléculaires, (non identifiés par CI) et donc leur désorption. En effet, les réactions de sorption sur les minéraux argileux sont exothermiques. Une augmentation de la température peut engendrer une désorption des molécules de plus haut poids moléculaire (loi de le Châtelier) (DROUIN, 2007) expliquant la différence de proportion de ces molécules composant le COD en fonction de la température. Le COD est ainsi composé d'AO de faible poids moléculaire à une faible température, les composés à longues chaînes étant préférentiellement sorbés. Au contraire, à plus haute température, les composés de plus haut poids moléculaire sont résorbés, responsables d'une augmentation du COD. De fait, la proportion d'AO de faible poids moléculaire composant le COD diminue.

En ce qui concerne les acides organiques de faible poids moléculaires, ils sont tous identifiés en plus faible concentrations que dans la série 1a, à 25 °C, sauf la concentration du fumarate qui reste identique. A température faible, les acides organiques sont également sorbés sauf le fumarate.

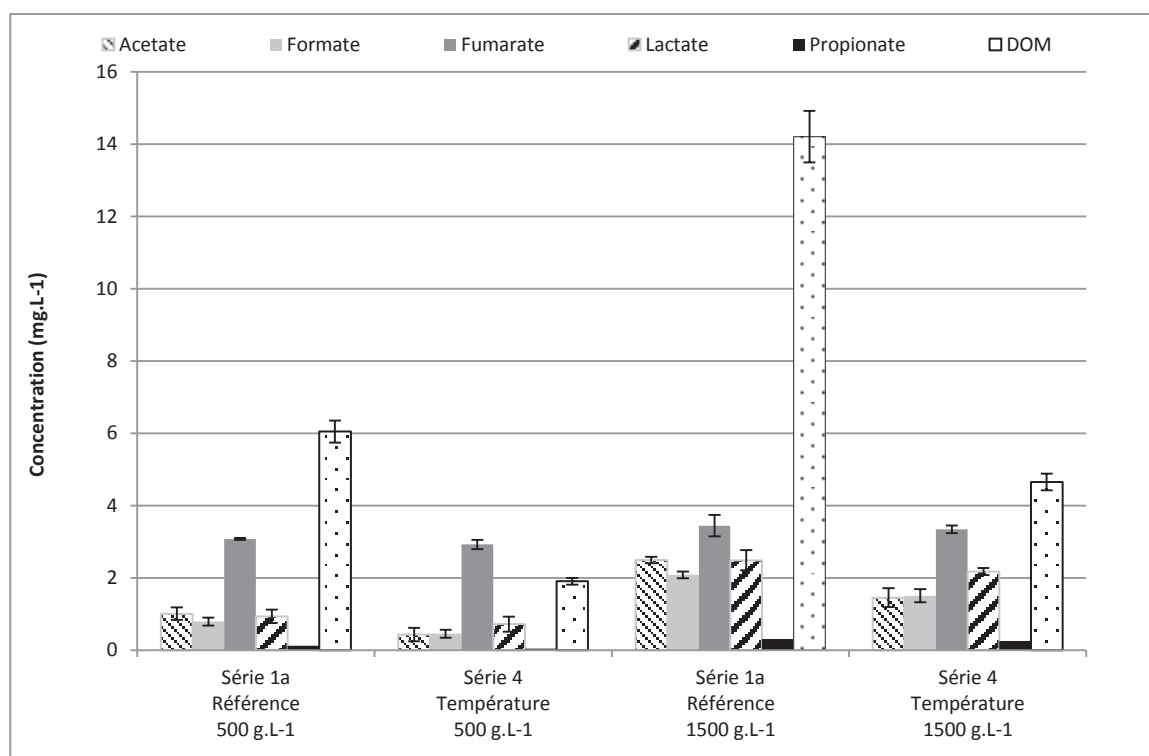


Figure 0.6. Concentrations en acides organiques de faible poids moléculaire (acétate, formate, fumarate, lactate et propionate) extraits de l'argilite de Tournemire, à deux rapports solide/liquide différents 500 g.L<sup>-1</sup> et 1500 g.L<sup>-1</sup> et à deux température (température de référence de 60 °C et 25 °C). La barre d'erreur correspond à l'écart type obtenu après mesure de la concentration de trois répliqués.

La caractérisation de la matière organique dissoute de l'argilite du Toarcien révèle que seulement une fraction variable de MOD peut être extraite, la matière organique solide présente initialement dans la roche étant faible ( $< 1 \text{ \% m/m}$  de la roche totale). Cinq acides organiques ont été identifiés : acétate, formate, fumarate, lactate, propionate. Ces mêmes acides à l'exception du propionate sont retrouvés dans les prélèvements d'eau porale, effectués à Tournemire, ce qui valide l'utilisation de ce protocole. Parmi ces acides, le fumarate est le composé le plus concentré.

Une augmentation de la température, du pH de la solution et une exposition à l'air ambiant impactent les concentrations en MOD. Les variations observées ici ne sont pas très significatives, la matière organique de la formation du Toarcien étant très mature et très faiblement mobilisable.

La quantité de MO totale identifiée reste très faible, les molécules restantes sont des molécules complexes, de plus haut poids moléculaires. Seuls les acides de faibles poids moléculaires ont été étudiés ici car ce sont eux qui seront libérés dans un premier temps et préférentiellement utilisés par les bactéries pour leurs activités.

## C. Synthèse

L'objectif était d'étudier le rôle des donneurs d'électrons, soit la MO de l'argilite de Tournemire soit l'hydrogène produit par la corrosion du fer sur le développement bactérien. Pour cela deux types d'expérimentations ont été menées consécutivement :

- l'étude de la MO de l'argilite de Tournemire ;
- l'étude du développement de la souche BSR en présence d'hydrogène ou d'hydrogène et de MO préalablement caractérisée et quantifiée (étape 1, préliminaire) ou de MO seulement.

La première série d'expérimentations révèle que seulement une faible proportion de COD est extraite. Cinq acides organiques ont été identifiés : l'acétate, le formate, le fumarate, le lactate, le propionate. Ces cinq acides ne représentent qu'une faible proportion du COD, il est donc composé majoritairement de composés organiques de plus haut poids moléculaire, non identifiables par la méthode utilisée ici, la Cl. Un dernier facteur non étudié ici, est l'impact des radiations sur la MO, comme cela a déjà pu être réalisé pour les argilite du COX (SCHAFFER *ET AL.*, 2009). ceci pourrait être à l'origine de la formation de nouvelles petites molécules organiques.

Il semble donc que la MOD d'une roche argileuse soit, sous forme dissoute directement accessible pour les bactéries. Cependant, dans un massif rocheux poreux d'autres paramètres sont à prendre en compte dans l'évaluation de la biodisponibilité de MO. L'absence d'eau réduit à la fois les phénomènes de diffusion (pour les molécules ou la migration des bactéries) et les activités bactériennes. La porosité de la roche, la perméabilité, la lithologie influencent la disponibilité de la MO, les nutriments se trouvant dans les pores dont la taille est inférieure à  $0,2 \text{ }\mu\text{m}$  (seuil de coupure des microorganismes) sont inaccessibles pour les bactéries (KALBITZ *ET AL.*, 2003; MARSCHNER AND KALBITZ, 2003). Les paramètres intrinsèques à la MO, la taille des molécules, l'encombrement stérique, le degré de condensation de la MO et l'aromaticité contrôlent également sa biodégradabilité. Enfin, la MO, lorsqu'elle est sorbée sur des phases minérales, est très stable, ce qui diminue sa biodégradabilité. Cependant, la sorption de la MO n'est pas irréversible, elle dépend généralement de la composition de la solution environnante (SOLLINS *ET AL.*, 1996).

La production d'hydrogène par la corrosion des matériaux métalliques est difficile à prévoir. De grosses incertitudes subsistent sur les valeurs des vitesses de corrosion et leurs conditions de déterminations. La production d'hydrogène pourrait être inégale pendant la vie du stockage du à la diminution des vitesses et aux phénomènes de passivation par la magnétite, par exemple.

Pour compléter cette étude, il serait intéressant dans un premier temps, de caractériser l'ensemble de la matière organique dissoute de l'argilite et de comprendre l'influence des paramètres intrinsèques à la roche (porosité, perméabilité, taille des pores) sur la biodisponibilité et la biodégradabilité de la MO, dans le cas d'un échantillon intègre et non sous forme de poudre. Ensuite, faire varier les concentrations des substrats énergétiques sans se placer en conditions où l'un d'eux est limitant permettrait de mieux comprendre le rôle joué par chacun d'entre eux. Enfin, élargir l'étude à d'autres souches bactériennes et surtout d'autres métabolismes et d'autres types trophiques permettrait d'être plus complet quant au rôle de chaque substrat énergétique sur le développement bactérien.



## ANNEXE 2 – SCRIPT HYTEC ET FIGURES COMPLEMENTAIRES

Script HYTEC simulant la réactivité à l'interface fer pulvérulent/argilite avec prise en compte des activités bactériennes.

```
# Geometry and hydrodynamics
# -----
domain = 0,0 0.04,0 0.04,0.01 0,0.01 m

flow-regime = stationary

zone Iron_powder {
  geometry = rectangle 0.00475,0.005 0.0095,0.01 m, nodes = 57,1
  temperature = 60 C
  permeability = 2e-12 m/s
  dispersivity = 5e-4 m
  porosity = 0.52
  diffusion = 5e-9 m2/s
  chemistry = Iron_powder
}
zone Iron_powder_bacteria {
  geometry = rectangle 0.00975,0.005 0.0005,0.01 m, nodes = 3,1
  temperature = 60 C
  permeability = 2e-12 m/s
  dispersivity = 5e-4 m
  porosity = 0.52
  diffusion = 5e-9 m2/s
  chemistry = Iron_powder_bacteria
}

zone Argillite {
  geometry = rectangle 0.025,0.005 0.03,0.01 m, nodes = 120,1
  temperature = 60 C
  permeability = 1e-12 m/s
  dispersivity = 5e-4 m
  porosity = 0.095
  diffusion = 5e-10 m2/s
  chemistry = Argillite
}
boundary inflow {
  coordinates = 0,0 0,0.01 m
  flow-condition = constant-head at 150 m
  transport-condition = flux using Injection
}
boundary outflow {
  coordinates = 0.04,0 0.04,0.01 m
  flow-condition = constant-head at 0 m
}

# Geochemistry
# -----
unit Injection {
#  fug CO2(g) = 0.025
  fug CO2(g) = 0.0025
  pH = 7.65
  Eh = -0.25 V
  tot Cl[-] = 7.1 mmol/l
  tot SO4[2-] = 11.1 mmol/l
  tot Ca[2+] = 1.7 mmol/l
  tot Mg[2+] = 0.8 mmol/l
  tot K[+] = 1.1 mmol/l
  tot Na[+] = 21.3 mmol/l
  tot Fe[2+] = 1e-8 mol/l
  mineral Bacteria = 0 mol/l
}
unit Iron_powder_bacteria {
  pH = 7.65
  Eh = -0.25 V
  tot Cl[-] = 7.1 mmol/l
  tot SO4[2-] = 11.1 mmol/l
  tot Ca[2+] = 1.7 mmol/l
```

```

tot Mg[2+] = 0.8 mmol/l
tot K[+] = 1.1 mmol/l
tot Na[+] = 21.3 mmol/l
tot Fe[2+] = 1e-8 mol/l
#
mineral Fe_metal_powder = 7.26 kg/l
mineral Magnetite = 1e-6 kg/l
mineral Bacteria = 1 mol/l
}
unit Iron_powder {
  pH = 7.65
  Eh = -0.25 V
  tot Cl[-] = 7.1 mmol/l
  tot SO4[2-] = 11.1 mmol/l
  tot Ca[2+] = 1.7 mmol/l
  tot Mg[2+] = 0.8 mmol/l
  tot K[+] = 1.1 mmol/l
  tot Na[+] = 21.3 mmol/l
  tot Fe[2+] = 1e-8 mol/l
#
  mineral Fe_metal_powder = 7.26 kg/l
  mineral Magnetite = 1e-6 kg/l
  mineral Bacteria = 0 mol/l
}
unit Argillite {
  pH = 7.65
  Eh = -0.25 V
  tot Cl[-] = 7.1 mmol/l
  tot SO4[2-] = 11.1 mmol/l
  act Ca[2+] = 0.55e-3
  act Mg[2+] = 0.28e-3
  act Sr[2+] = 0.013e-3
  act K[+] = 0.85e-3
  act Na[+] = 18e-3
  tot Fe[2+] = 1.8 umol/l

  mineral Calcite = 3.7 kg/l
  mineral Kaolinite = 1.5 kg/l
  mineral Montmorillonite-MgCa = 1.75 kg/l
  mineral Pyrite = 0.39 kg/l
  mineral Cation_exchanger_1-3 = 6.5 kg/l
  mineral Cation_exchanger_4 = 1.8 kg/l
  mineral DLM_sites = 26 kg/l
  mineral Quartz(alpha) = 6.1 kg/l
  mineral Magnetite = 1e-6 kg/l
  mineral Bacteria = 0 mol/l
}

exclude colloids, gases, minerals
include Chukanovite, Greenalite, Mackinawite, Magnetite
include Celestite, Strontianite
include BSR
redox = enabled
electrostatics = disabled

database = ./new_Chess_ThermodemV1.07_modif_dcplhs.tdb

define mineral Bacteria
define mineral BSR {
  composition = 1 SO4[2-], 1 H[+], 4 H2(aq), -1 HS[-], -4 H2O
  logK = 1000
  kinetics {
    rate = 1e-7 molal/s
    w-term, species = Bacteria
  }
}
extend mineral Cation_exchanger_1-3 {
  surface = 10 m2/g
}
extend mineral Cation_exchanger_4 {
  surface = 10 m2/g
}
extend mineral DLM_sites {
  surface = 10 m2/g
}
extend mineral Fe_metal_powder {
  surface = 0.5 m2/g
  kinetics {
    area = Fe_metal_powder
    arrhenius = 11 kJ/mol
  }
}

```

```

    rate = -1e-10 mol/m2/s at 60 C
    y-term, species = Fe_metal_powder
  }
}
extend mineral Calcite {
  surface = 0.02 m2/g
  kinetics {
    area = Calcite
    arrhenius = 25 kJ/mol
    rate = -1e-8 mol/m2/s at 25 C
    y-term, species = Calcite
  }
  kinetics {
    area = Calcite
    arrhenius = 25 kJ/mol
    rate = 1e-8 mol/m2/s at 25 C
    y-term, species = Calcite
  }
}
extend mineral Chukanovite {
  kinetics {
    area = Fe_metal_powder
    arrhenius = 25 kJ/mol
    rate = -1e-8 mol/m2/s at 25 C
    y-term, species = Chukanovite
  }
  kinetics {
    area = Fe_metal_powder
    arrhenius = 25 kJ/mol
    rate = 1e-8 mol/m2/s at 25 C
    y-term, species = Chukanovite
  }
}
extend mineral Greenalite {
  kinetics {
    area = Montmorillonite-MgCa
    arrhenius = 50 kJ/mol
    rate = -1e-15 mol/m2/s at 25 C
    y-term, species = Greenalite
  }
  kinetics {
    area = Montmorillonite-MgCa
    arrhenius = 50 kJ/mol
    rate = 1e-15 mol/m2/s at 25 C
    y-term, species = Greenalite
  }
}
extend mineral Kaolinite {
  surface = 25 m2/g
  kinetics {
    area = Kaolinite
    arrhenius = 22.5 kJ/mol
    rate = -1e-14 mol/m2/s at 25 C
    y-term, species = Kaolinite
  }
  kinetics {
    area = Kaolinite
    arrhenius = 22.50 kJ/mol
    rate = 1e-14 mol/m2/s at 25 C
    y-term, species = Kaolinite
  }
}
# Tests with and without mackinawite
extend mineral Mackinawite {
  kinetics {
    arrhenius = 30 kJ/mol
    rate = -1e-9 mol/m2/s at 25 C
    surface = 500 m2/l
    y-term, species = Mackinawite
  }
  kinetics {
    arrhenius = 30 kJ/mol
    rate = 1e-9 mol/m2/s at 25 C
    surface = 500 m2/l
    y-term, species = Mackinawite
  }
}
extend mineral Magnetite {
  kinetics {
    area = Fe_metal_powder

```

```

    arrhenius = 20 kJ/mol
    rate = -5e-12 mol/m2/s at 25 C
    y-term, species = Magnetite
}
kinetics {
    area = Fe_metal_powder
    arrhenius = 20 kJ/mol
    rate = 5e-12 mol/m2/s at 25 C
    y-term {
        species = Magnetite
        power = 0.1
    }
}
}
extend mineral Montmorillonite-MgCa {
    surface = 25 m2/g
    kinetics {
        area = Montmorillonite-MgCa
        arrhenius = 50 kJ/mol
        rate = -1e-15 mol/m2/s at 25 C
        y-term, species = Montmorillonite-MgCa
    }
    kinetics {
        area = Montmorillonite-MgCa
        arrhenius = 50 kJ/mol
        rate = 1e-15 mol/m2/s at 25 C
        y-term, species = Montmorillonite-MgCa
    }
}
extend mineral Pyrite {
    surface = 0.1 m2/g
    kinetics {
        area = Pyrite
        arrhenius = 50 kJ/mol
        rate = -1e-14 mol/m2/s at 25 C
        y-term, species = Pyrite
    }
    kinetics {
        area = Pyrite
        arrhenius = 50 kJ/mol
        # rate = 1e-14 mol/m2/s at 25 C
        rate = 1e-25 mol/m2/s at 25 C
        y-term, species = Pyrite
    }
}
extend mineral Quartz(alpha) {
    surface = 0.01 m2/g
    kinetics {
        area = Quartz(alpha)
        arrhenius = 90 kJ/mol
        rate = -1e-14 mol/m2/s at 25 C
        y-term, species = Quartz(alpha)
    }
    kinetics {
        area = Quartz(alpha)
        arrhenius = 90 kJ/mol
        rate = 1e-14 mol/m2/s at 25 C
        y-term, species = Quartz(alpha)
    }
}
}

# Simulation parameters
# -----
duration = 400 d
timestep = variable {
    start = 1 s
    maximum = 10 min
    courant-factor = 10
}

launcher {
    hytec = /share/apps/hytec/hytec-3.7/bin/hytec-3.7 on compute-0-4, compute-0-4, compute-0-4
    transport = /share/apps/hytec/hytec-3.7/bin/r2d2-2.7 on compute-0-4
}

# Output specifications
# -----
output = bio_macki_ref
verbose = enabled
samples = 50

```

```
select distance in m
select head in m
select x-flowrate, y-flowrate in m/s
select porosity
select pH
select Eh in V
select aqueous{Na[+]}, aqueous{K[+]} in mol/l
select aqueous{Ca[2+]}, aqueous{Mg[2+]}, aqueous{Sr[2+]} in mol/l
select aqueous{Al[3+]}, aqueous{H4SiO4} in mol/l
select aqueous{Fe[2+]} in mol/l
select aqueous{Cl[-]}, aqueous{HCO3[-]}, aqueous{SO4[2-]} in mol/l
select HS[-] in mol/l
select H2(aq) in mol/l
select fixed{Na[+]}, fixed{K[+]} in mol/l
select fixed{Ca[2+]}, fixed{Mg[2+]}, fixed{Fe[2+]}, fixed{Sr[2+]} in mol/l
select site1(Fe), siteZ(Fe) in mol/l
select mineral{Ca[2+]}, mineral{Fe[2+]} in mol/l
select minerals in kg/l
select minerals in mol/l
```

## INTERFACE POUDRE/ARGILITE.

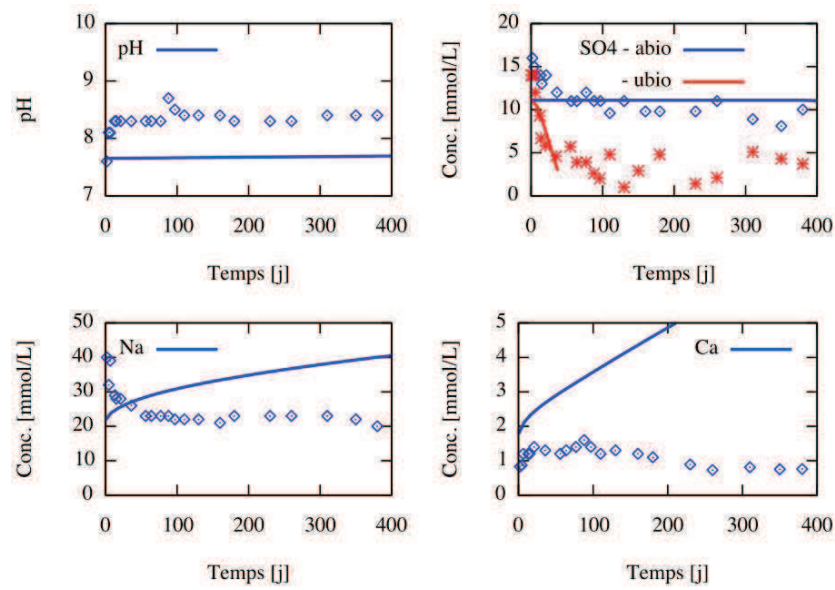


Figure 0.7. Evolution au cours du temps de la chimie des solutions en sortie de cellules dans l'expérience en conditions abiotiques, sans prise en compte de la percolation d'eau synthétique

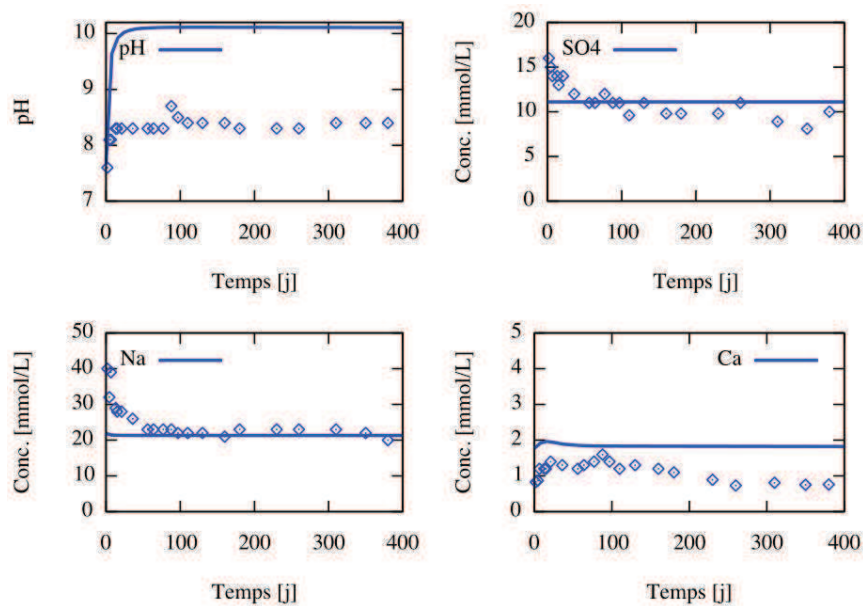


Figure 0.8. Evolution au cours du temps de la chimie des solutions en sortie de cellules dans l'expérience en conditions abiotiques, sans prise en compte des réactions d'échanges cationiques et de complexation de surface.

## ANNEXE 3 - MILIEUX DE CULTURE

### A. Solutions

Composition de la solution de tampon phosphates:

- 3,0 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$
- 6,61 g de  $\text{K}_2\text{HPO}_4$
- 800 mL d'eau distillée et ajuster le pH à 7 avec de la soude

Conserver à 4 °C

Composition du Milieu de Base :

- 10 mL de la solution des éléments traces du milieu 141 DSMZ (composition ci-dessous)
- 2 g de  $\text{MgSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$
- 0,57 g de  $\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$
- 0,012 g de  $\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$
- 800 mL d'eau distillée

Conserver à 4 °C

Préparation de la solution des éléments traces :

- 1,5 g d'acide nitrilotriacétique et ajuster le pH à 6,5 avec de la potasse (KOH)
- 3,0 g de  $\text{MgSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$
- 0,5 g de  $\text{MnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$
- 1,0 g de NaCl, 0,1 g de  $\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$
- 0,18 g de  $\text{CoSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$
- 0,1 g de  $\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$
- 0,18 g de  $\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$
- 0,01 g de  $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$
- 0,02 g de  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2, 12\text{H}_2\text{O}$
- 0,01 g de  $\text{H}_3\text{BO}_3$
- 0,01 g de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$
- 0,025 g de  $\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$
- 0,0003 g de  $\text{Na}_2\text{SeO}_3, 5 \text{H}_2\text{O}$

Compléter à 1 litre avec de l'eau distillée et ajuster le pH à 7 avec de la potasse

Conserver à 4 °C

Composition de la solution de Metal Supplement :

- 1,41 g de  $\text{CoSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$
- 1,98 g de  $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$
- 0,58 g de NaCl
- 100 mL d'eau distillée

Autoclaver pendant 20 mn et conserver à 4 °C

### A. Milieu de culture dit « riche » *thermotoga subterranea*

Pour 1 litre de milieu

1. Ajouter

- 0,5 g de  $\text{MgSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$
- 0,5 g de NaCl
- 4 g d'Hepès
- 2 g de KCl
- 0,1 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$
- 0,025 de  $\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$
- 0,02 g de  $\text{K}_2\text{HPO}_4$

2. Ajouter 10 mL de la solution des éléments traces du milieu 141

3. Ajouter 0,5 g d'extrait de levure et 1 g de peptone

4. Compléter à 1 litre avec de l'eau distillée

5. Ajuster le pH à 7

6. Autoclaver pendant 20 minutes à 120 °C



7. Au moment de l'ensemencement, prélever 100 mL du milieu autoclavé et l'introduire dans un flacon spécial (type flacon pénicilline) à 2 entrées
8. Ajouter 1 mL de la solution de vitamines
9. Ajouter 1 mL de  $\text{NaCO}_3$  à 0,2 M
10. Faire buller du gaz ( $\text{H}_2$  10 %,  $\text{CO}_2$  30 %,  $\text{N}_2$  60 %) pendant 20 minutes
11. Pendant le bullage, ajouter 2 mL de  $\text{Na}_2\text{S}$  de concentration 0,32 M
12. Attendre 5 à 10 minutes
13. Ajouter l'inoculum bactérien, de façon stérile à l'aide d'une seringue
14. Continuer le balayage gazeux pendant 5 à 10 minutes
15. Incuber à 60 °C

## C. Milieu de culture dit « riche » *Thermodesulfovibrio hydrogenophilus*

Pour 1 litre de milieu :

1. Ajouter
  - 1 g de tryptone
  - 2 g d'extrait de levure
  - 0,3 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$
  - 3 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$
  - 0,3 g de  $\text{K}_2\text{HPO}_4$
  - 1 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$
  - 0,2 g de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
  - 0,2 g de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
  - 1 g de  $\text{NaCl}$
  - 0,16 g d'acétate de sodium
  - 0,5 g de cystéine-HCl
2. Ajouter 1 mL de la solution des éléments traces du milieu M1
3. Compléter à 1 litre avec de l'eau distillée
4. Ajuster le pH à 7
5. Autoclaver pendant 20 minutes à 120 °C
6. Au moment de l'ensemencement, prélever 100 ml du milieu autoclavé et l'introduire dans un flacon spécial (type flacon pénicilline) à 2 entrées
7. Ajouter 1 mL de la solution de vitamines
8. Ajouter 1 mL de  $\text{NaCO}_3$  à 0,2 M
9. Faire un balayage gazeux ( $\text{H}_2$  10%,  $\text{CO}_2$  %,  $\text{N}_2$  %) pendant 15 à 20 minutes
10. Ajouter l'inoculum bactérien, de façon stérile à l'aide d'une seringue
11. Faire à nouveau un balayage gazeux pendant 5 à 10 minutes
12. Incuber à 60 °C





## Interactions fer/argile en conditions de stockage géologique – Impacts d'hétérogénéités et d'activités bactériennes

**RESUME :** La présente étude porte sur les interactions entre deux types de matériaux susceptibles d'être mis en jeu au sein d'un stockage géologique de déchets radioactifs : les matériaux métalliques, constituant notamment le surconteneur de déchets de haute activité, et les matériaux argileux, telle que la roche hôte argileuse. Les interactions entre ces deux matériaux en conditions de stockage pourraient en effet modifier leurs propriétés de confinement initiales. Les travaux présentés ont visé à déterminer l'influence d'hétérogénéités (vides technologiques et fractures) et d'activités bactériennes sur ces interactions, notamment en termes d'évolution de propriétés chimiques et hydrauliques de l'argile. Dans cet objectif, deux expériences intégrées en cellules de percolation ont été mises en œuvre, à 60 °C, pendant 13 mois : la première en présence de deux souches bactériennes (BSR, BFR), la seconde constituant un témoin abiotique. Ces expérimentations ont permis la circulation d'une eau synthétique dont la composition est représentative de celle de l'eau porale de Tournemire au travers d'un compact de fer pulvérulent puis d'une carotte d'argillite du Toarcien de Tournemire, artificiellement fissurée. L'une des deux demi-carottes d'argile contenait également un cylindre de fer massif. Les caractérisations post-mortem (MEB, MEB/EDS, Raman, DRX, tomographie aux rayons X) ont permis d'étudier deux interfaces : l'interface fer pulvérulent/argillite et l'interface fer massif/argillite.

Concernant le déroulement des expérimentations, il convient de noter en premier lieu que la fissure a probablement été circulante durant la totalité de l'essai, ce que tendent à confirmer les modélisations couplées chimie/transport avec le code HYTEC. Toutefois, aucune phase néoformée n'a été mise en évidence à son niveau. Par ailleurs, la survie bactérienne dans la cellule biotique a été confirmée au cours de l'expérimentation par le suivi régulier de la population et par une analyse de la diversité génétique à la fin des essais. Une nette diminution de la concentration en sulfates en sortie de cellule confirme l'activité des BSR. Les caractérisations solides en fin d'essais ont mis en évidence dans la zone de fer pulvérulent, avec et sans bactéries, de la magnétite et de la chukanovite, cette dernière étant localisée majoritairement à l'interface avec l'argillite. Une zone enrichie en fer (10 µm) a été identifiée à l'interface dans l'argillite. La vitesse moyenne de corrosion du fer pulvérulent a été estimée à 0,2 µm/an (valeur basse). A l'interface fer massif/argillite, deux faciès ont été mis en évidence. Le premier faciès, identifié dans les deux dispositifs, est composé de chukanovite en couche interne et de sidérite en couche externe. L'extension de la perturbation de l'argillite est de l'ordre de 30 µm. Le second faciès, mis en évidence seulement en présence de bactéries, montre la présence de sulfure de fer (mackinawite) et d'avancées locales de corrosion. Quel que soit le faciès observé, la vitesse de corrosion est estimée à 12 µm/an. Enfin, les simulations HYTEC réalisées ont permis de mieux comprendre les mécanismes biogéochimiques observés expérimentalement, notamment l'effet du pH, et de mieux quantifier certains paramètres cinétiques clés.

**MOTS CLES :** fer, argile, Tournemire, hétérogénéités, activités bactériennes, BSR, BFR

## Iron-clay reactivity in radioactive waste disposal – Impacts of bacterial activities and heterogeneities

**SUMMARY:** This study focuses on the interactions between two materials that may be introduced in a geological disposal of radioactive waste: metallic materials such as the high-level waste overpack, and clay materials such as the clay host rock. Indeed, the interactions between these two materials in such conditions could induce a change of their initial confinement properties. This work aimed at determining the influence of heterogeneities (technological gaps and fractures) and bacterial activities on these interactions, in terms of evolution of chemical and hydraulic properties of clayey materials. To this end, two percolation cells have been conducted during 13 months: the first one with two bacteria (SRB, IRB), the second one without bacteria. These experiments, carried out at 60°C, involved circulating synthetic water representative of the Tournemire pore water through iron powder and through Toarcian artificially cracked argillite from Tournemire. An iron rod was also placed into the argillite. Thus, solid characterizations (SEM, SEM/EDS, Raman, XRD, X-ray tomography) allowed the study of both interfaces: the iron powder/argillite interface and the iron rod/argillite interface.

The water probably circulated into the crack during the entire test, which was confirmed by reactive transport modeling with the HYTEC reactive transport code. However, no secondary phase was identified in the crack. In addition, bacteria survival in the biotic cell was confirmed during the experiment by monitoring their population and by analyzing their genetic diversity at the end of the experiment. A strong decrease in sulfate concentration was measured in the output, which confirms the SRB activity. Solid characterization conducted at the end of the experiments have highlighted, with and without bacteria, the occurrence of magnetite and chukanovite in the iron powder, the latter being mainly located close to the argillite interface. In the argillite, a Fe-enriched zone (10 µm) was identified. The mean corrosion rate was estimated at 0.2 µm/y (lower bound). At the iron rod/argillite interface, two corrosion facies were observed. The first, identified in both cells, is mainly constituted of chukanovite in the inner layer and siderite in the outer layer. Extent of the argillite perturbation reaches about 30 µm. The second, only observed with bacteria, highlights the presence of iron sulfide precipitation (mackinawite) and localized corrosion patterns. The mean corrosion rate was estimated at 12 µm/y with and without bacteria. Finally, HYTEC simulations have enabled us to better understand the observed biogeochemical processes, such as the pH effect, and to better quantify some key kinetic parameters.

**KEYWORDS:** iron, clay, Tournemire, heterogeneities, bacteria activities, SRB, IRB